

Our Ref.:  
KOY - 7

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
T. Yamanouchi, et al :  
  
Serial No.: : 600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
Filed: Concurrently herewith :  
For: TONER AND IMAGE FORMING METHOD :  
:  
- - - - -x

September 16, 2003

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

*Donald C. Lucas*  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No. 2002-273209 filed September 19, 2002.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   9 月 1 9 日  
Date of Application:

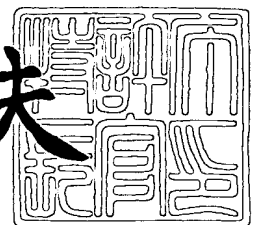
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 7 3 2 0 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 7 3 2 0 9 ]

出   願   人            コニカ株式会社  
Applicant(s):           ミノルタ株式会社

2 0 0 3 年   7 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 9 2 5 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 DOI01512

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 山之内 貴生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 内田 雅文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

【氏名】 安野 政裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

【氏名】 関口 良隆

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

【氏名】 中村 稔

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000006079

【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100078754

【弁理士】

【氏名又は名称】 大井 正彦

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015196

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006393

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナーおよび画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂と着色剤とを含有してなるトナーにおいて、

樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られ、トナー温度 25℃における付着応力  $F_{25}$  と、トナー温度 50℃における付着応力  $F_{50}$  とが  $0.88 \leq F_{25} / F_{50} \leq 1.0$  の関係を満たすことを特徴とするトナー。

【請求項 2】 体積平均粒径が  $9 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法において、

前記トナーが、樹脂と着色剤とを含有してなるトナーであって、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られ、トナー温度 25℃における付着応力  $F_{25}$  と、トナー温度 50℃における付着応力  $F_{50}$  とが  $0.88 \leq F_{25} / F_{50} \leq 1.0$  の関係を満たすことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 4】 トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法において、

前記トナーが、樹脂と着色剤とを含有してなるトナーであって、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られ、トナー温度 25℃における付着応力  $F_{25}$  と、トナー温度 50℃における付着応力  $F_{50}$  とが  $0.88 \leq F_{25} / F_{50} \leq 1.0$  の関係を満たし、

前記トナー担持体として、その表面算術粗さ  $R_a$  が  $0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$  であり、 $R_z$  が  $5.0 \sim 15.0$  であるものを用いることを特徴とする画像形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、トナーおよび画像形成方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、例えば電子写真法などにおいてカラー画像を形成するためには、例えば静電潜像担持体上に形成された潜像を、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体に担持されて搬送されるトナーによって現像する非磁性一成分現像方式が用いられている。

**【0003】**

このような非磁性一成分現像方式においては、トナー層規制部材によってトナー担持体におけるトナー量を規制する際にトナーが摩擦帯電され、これによりトナーがトナー担持体に搬送されることとなるため、トナーに対して必要とされる帯電量を摩擦帯電によって付与するためには当該トナーに大きなズリ応力が加えられることとなり、そのストレスによってトナーが粉碎され、この粉碎によって生じる粉碎トナー微粉が、例えばトナー担持体などの画像形成装置の構成要素に付着して画像形成性を低下させてしまう、という問題がある。このような問題を解決すべくトナーに関する種々の提案がなされている（例えば、特許文献1～4参照。）。

**【0004】**

近年、非磁性一成分現像方式においては、その形状および粒径に均一性があることから帯電性が均一でシャープな帯電量分布を示す特性を有する重合法トナーが非磁性一成分現像剤として好適に用いられている。

重合法トナーを得るための手法の一つとして懸濁重合法が知られているが、この懸濁重合法に得られるトナーの形状が球形であって画像形成支持体などに対する付着性が高いことから、この懸濁重合法によって得られたトナーを非磁性一成分現像剤として用いた場合には、現像ゴーストが発生してしまうおそれがある。そこで、非磁性一成分現像剤としては、形成するトナーの形状を球状から不定形

状まで種々に制御でき、しかも粒径分布をシャープにすることによってその特性を制御することができることから、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経る、いわゆる会合法が広く用いられている（例えば、特許文献 5 ～ 8 参照。）。

**【 0 0 0 5 】**

しかしながら、会合法によって得られたトナーを非磁性一成分現像剤として用いた場合においても、得られる画像に中抜け等の画像欠陥およびカブリなどが発生し、結局、安定して高い画質を有する画像を得ることができない、という問題がある。

**【 0 0 0 6 】****【特許文献 1】**

特開平 8 - 2 4 0 9 2 7 号公報

**【特許文献 2】**

特開平 8 - 2 4 8 6 6 9 号公報

**【特許文献 3】**

特開平 1 0 - 1 6 1 3 3 5 号公報

**【特許文献 4】**

特開平 1 0 - 2 6 5 7 2 1 号公報

**【特許文献 5】**

特開 2 0 0 0 - 2 1 4 6 2 9 号公報

**【特許文献 6】**

特開平 5 - 2 6 5 2 5 2 号公報

**【特許文献 7】**

特開平 6 - 3 2 9 9 4 7 号公報

**【特許文献 8】**

特開平 9 - 1 5 9 0 4 号公報

**【特許文献 9】**

特開 2 0 0 2 - 1 6 9 3 2 6 号公報

**【 0 0 0 7 】**

**【発明が解決しようとする課題】**

このような会合法トナーを非磁性一成分現像剤として用いた場合に生じる問題について発明者らが鋭意検討し、このような問題は、トナー担持体およびトナー層規制部材による摩擦帯電作用によってトナーにズリ応力が加えられることによりトナー表面に摩擦熱が発生し、この摩擦熱によってトナーが加熱されて熔融し、画像形成装置の構成要素に汚れとして付着してしまうことに起因すると推定した。

**【0008】**

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることのできるトナーを提供することにある。

本発明の他の目的は、非磁性一成分現像方式により、安定して高い画質の画像を得ることのできる画像形成方法を提供することにある。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明のトナーは、樹脂と着色剤とを含有してなるトナーにおいて、

樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られ、トナー温度 25℃における付着応力  $F_{25}$  と、トナー温度 50℃における付着応力  $F_{50}$  とが  $0.88 \leq F_{25} / F_{50} \leq 1.0$  の関係を満たすことを特徴とする。

**【0010】**

本発明のトナーは、体積平均粒径が 9  $\mu\text{m}$  以下のものであってもよい。

**【0011】**

本発明の画像形成方法は、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法において、

前記トナーが、樹脂と着色剤とを含有してなるトナーであって、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得



られ、トナー温度 25℃における付着応力  $F_{25}$  と、トナー温度 50℃における付着応力  $F_{50}$  とが  $0.88 \leq F_{25}/F_{50} \leq 1.0$  の関係を満たすことを特徴とする。

#### 【0012】

本発明の画像形成方法においては、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法において、

前記トナーが、樹脂と着色剤とを含有してなるトナーであって、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られ、トナー温度 25℃における付着応力  $F_{25}$  と、トナー温度 50℃における付着応力  $F_{50}$  とが  $0.88 \leq F_{25}/F_{50} \leq 1.0$  の関係を満たし、前記トナー担持体として、その表面算術粗さ  $R_a$  が  $0.8 \sim 2.5 \mu m$  であり、 $R_z$  が  $5.0 \sim 15.0$  であるものを用いることを特徴とする。

#### 【0013】

##### 【作用】

本発明のトナーは、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られる、いわゆる会合法トナーであって、特定の大きさの付着応力に係る比を有するものであることから、トナー粒子間における付着性の温度依存性が小さく、優れた画像形成性が得られ、トナー担持体およびトナー層規制部材による摩擦帯電作用によって弊害を伴うことなくトナーに対して必要とされる帯電量を付与することができるため、高い品質の画像を長期間にわたって得ることができる。

従って、本発明のトナーによれば、非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることができる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のトナーは、樹脂と着色剤とを含有してなり、樹脂粒子と、着色剤粒子

とを、塩析／融着させる工程を経ることによって得られ、トナー温度 25℃における付着応力  $F_{25}$  と、トナー温度 50℃における付着応力  $F_{50}$  とが  $0.88 \leq F_{25}/F_{50} \leq 1.0$  の関係を満たすという特性を有するものである。

また、このトナーには、外部添加剤などの添加剤が含有されていてもよい。

#### 【0015】

ここに、「付着応力」とは、粉体層の圧縮・引張特性計測装置（例えば「アグロボット」（ホソカワミクロン社製））により測定することによって得られるトナー粒子間における付着性を示す値であって、具体的には、バネ線系 1.0 mm の測定条件により、温度 23℃、相対湿度 50% RH の測定環境下において、内径 25 mm の上下 2 分割可能な円筒セル内に圧縮状態で  $10 \text{ cm}^3$  となる量のトナーを充填し、セル内のトナー温度を 25℃または 50℃とする温度条件によって、セル内のトナーよりなるトナー層を圧縮速度  $0.1 \text{ mm/sec}$ 、圧縮応力  $2 \times 10^5 \text{ N/m}^2$  の圧縮条件下で一定時間（トナー温度 25℃の温度条件においては 60 秒間、トナー温度 50℃の温度条件においては 660 秒間）保持した後、上部セルを引張速度  $0.4 \text{ mm/sec}$  の引張条件で持ち上げることによってトナー層が破断されたときの最大引張応力 ( $\text{N/m}^2$ ) である。

#### 【0016】

付着応力  $F_{50}$  に対する付着応力  $F_{25}$  の比（以下、「付着応力比」ともいう。）が 0.88 以上 1.0 未満であることにより、トナーの溶融現象の発生が抑制されて安定して高い画質を有する画像を得ることができる。

この理由は、トナー温度が上昇することに伴って大きくなる付着応力の変化の割合が小さいため、ズリ応力が加えられてトナー表面に発生する摩擦熱によってトナー温度が大きくなってもトナー粒子間における付着性が大きくなり、また、トナー粒子間における付着性が大きくなり、トナー表面における摩擦熱の発生が抑制されるためであると考えられる。

また、本発明において付着応力は、好ましくは  $100 \sim 1200 \text{ N/m}^2$ 、より好ましくは  $200 \sim 1000 \text{ N/m}^2$  である。付着応力が  $1200 \text{ N/m}^2$  を超える場合には、転写性が悪化し、得られる画像に中抜けが生じるおそれがあり、また、フルカラー画像を形成する場合やトナー粒子に離型剤が含まれる場合に

は中抜けの発生が顕著になり、特に離型剤成分を多量に含有してなるオイルレス定着用フルカラートナーにおいては、トナー粒子同士の凝集力が強くなり、中間転写体上で2層重ね以上のトナー層を形成し、画像形成支持体等の媒体上に転写する際、得られた画像に中抜けが生じ易くなる。これら特性を改善するためには、上記数値範囲内に付着応力を制御することにより改善が図れる。

なお、本明細書中、転写性とは現像によって静電潜像担持体表面に形成されたトナー像を被転写体に転写する場合においては、静電潜像担持体から中間転写体への転写容易性および中間転写体から被転写体への転写容易性を包含して意味するものである。

付着応力は、トナーの円形度、微粉含有割合およびトナーの表面特性並びに外部添加剤の種類および添加量によって制御される。例えば、付着応力を低減させるためには、平均円形度を大きくする。また、円形度のばらつきを小さくし、円形度の標準偏差値（SD値）を小さくすることが有効である。また、微粉含有割合を小さくし、粒径分布をシャープにすることが好ましい。更に、トナー粒子表面の比較的大きな凹凸を少なくし、かつ微細な凹凸を設けることが好ましく、また、適切な粒径の外添処理剤を使用し、かつ、添加量を多くすることが好ましい。しかしながら、外部添加剤の添加量を過度に多くすると、画像の飛び散り性能が悪くなったり、また、トナー外部添加剤の移行による静電潜像担持体の汚染が問題となることが懸念される。

#### 【0017】

また、付着応力  $F_{25}$  の好ましい範囲としては、 $300 \sim 800 \text{ N/m}^2$ 、更に好ましくは  $400 \sim 600 \text{ N/m}^2$  である。

一方、付着応力  $F_{50}$  の好ましい範囲としては、 $400 \sim 900 \text{ N/m}^2$ 、更に好ましくは  $450 \sim 700 \text{ N/m}^2$  である。

#### 【0018】

トナーにおける付着応力比は、例えばトナーを、その形状が球状であって形状の揃ったトナー粒子からなり、粒径分布がシャープなものとすること、微粉成分の含有割合を小さくすること、特定の外部添加剤が添加されてなる構成とすること、具体的には少なくとも下記（a）～（c）のいずれかの構成を有するものと

することによって特定の範囲内となるよう容易に制御することができる。

ここに、本発明に係るトナーは、少なくとも上記 (a) ~ (c) のいずれかの構成を有するものであればよく、上記 (a) ~ (c) の構成（以下、「特定の構成」ともいう。）のうちの複数を満たすものであってもよい。

#### 【0019】

(a) 形状係数が 1.0 ~ 1.5 であり、形状係数の変動係数が 16 % 以下である。

(b) 体積平均平均粒子径が  $2.5 \mu\text{m}$  であるトナー粒子の割合が 10 体積 % 以下である。

(c) 小粒径の外部添加剤（以下、「小粒径外添剤」ともいう。）が添加されてなるものである。

#### 【0020】

本発明のトナーにおいては、形状係数が 1.0 ~ 1.5、形状係数の変動係数が 16 % 以下であることが好ましく、更に、これらの条件を満たすと共に、角がないトナー粒子の割合が 50 個数 % 以上であることが好ましい。

この理由は明確ではないが、トナーに加えられるズリ応力は、トナー担持体およびトナー層規制部材による摩擦帯電作用によるものだけではなく、トナー粒子相互における摩擦によって発生するものもあり、このトナー粒子同士の摩擦によるズリ応力がトナー粒子間での形状差が大きくなるに従って大きくなると考えられることから、このトナー粒子間における形状差を小さくすることによって付着応力比を特定の範囲内とすることができると考えられる。

#### 【0021】

本発明のトナーにおける「形状係数」は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

#### 【0022】

##### 【数 1】

$$\text{形状係数} = ((\text{最大径} / 2)^2 \times \pi) / \text{投影面積}$$

#### 【0023】

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を 2 本の平行線ではさん

だとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により 2000 倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100 個のトナー粒子を使用して形状係数を上記算出式にて測定し、その算術平均値を示す。

#### 【0024】

本発明のトナーにおける「形状係数の変動係数」は下記式から算出される。

#### 【0025】

#### 【数 2】

$$\text{形状係数の変動係数} = (S_1 / K) \times 100 \quad (\%)$$

#### 【0026】

〔式中、 $S_1$  は 100 個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、 $K$  は形状係数の平均値を示す。〕

#### 【0027】

このトナーにおける形状係数の変動係数および前述の形状係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するためには、塩析／融着工程および熟成処理において、形成されつつあるトナー粒子（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてもよい。

#### 【0028】

「モニタリングする」とは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置 FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタ

リングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

#### 【0029】

本発明のトナーにおいて、「角がないトナー粒子」とは、突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図1(a)に示すように、トナー粒子Tの長径をLとするとときに、半径( $L/10$ )の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみ出さない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。

また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。

なお、図1(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

#### 【0030】

本発明において、角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15,000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を1000個のトナー粒子について行った。

#### 【0031】

本発明のトナーにおいては、体積平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ のトナー粒子の割合が10体積%以下であることが好ましい。

この理由は明確ではないが、体積平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の小粒粒子よりなる小粒径成分は付着性が大きく、また熱容量も小さいものであるため、この小粒径成分の含有割合を小さくすることによって付着応力比を特定の範囲内とすることができると考えられる。

#### 【0032】

本発明において、体積平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ のトナー粒子の割合の測定はフロ

一式粒子像分析装置 FPIA-2000（東亜医用電子社製）を用いて行った。

#### 【0033】

本発明のトナーは、小粒径外添剤（小粒径の外部添加剤）が添加されてなるもの、特に、小粒径外添剤および大粒径の外部添加剤（以下、「大粒径外添剤」ともいう。）が添加されてなり、これらの外部添加剤が、小粒径外添剤、次いで大粒径外添剤の順に添加されて混合される多段混合の手法によって混合されたものであることが好ましい。

この理由は、小粒径外添剤はトナー自体の流動性を向上する効果があり、一方大粒径外添剤はトナー粒子間の付着性を低下させるいわゆるスパーサー効果を有していることから、この両者を併用することで、付着性を低減させると同時に熱を遮蔽する効果を付与し、付着応力比を特定の範囲内とすることができると考えられる。

#### 【0034】

また、本発明のトナーにおいては、外部添加剤を均一に着色粒子表面に付着させることが好ましいが、粒径の異なる複数の粒子（以下、「複数径の粒子」ともいう。）を外部添加剤として併用した場合には、これらの粒子の流動性が異なるために外部添加剤に加わるストレスが異なり、結果として一定の条件で混合してもトナー表面に外部添加剤を構成する複数径の粒子を均一に付着させることができないことから、小粒径外添剤を添加混合した後に大粒径外添剤を添加混合する多段混合の手法を用いることが好ましい。

具体的には、小粒径外添剤は当該小粒径外添剤を構成する粒子間における凝集性が高いことからその凝集をある程度ほぐす必要があり、一方、大粒径外添剤を小粒径外添剤と同時に添加混合した場合には、大粒径外添剤の表面に小粒径外添剤が付着するという現象が発生して大粒径外添剤が有する機能を低下させてしまうことから、先ず、小粒径外添剤を添加混合することによってその凝集をほぐして流動性を大きくした後、この系に小粒径外添剤に比してその凝集性が小さい大粒径外添剤を添加混合することによって小粒系外添剤および大粒系外添剤よりなる外部添加剤を均一に着色粒子表面に付着させることができると考えられる。

#### 【0035】

小粒径外添剤の添加量は、着色粒子に対して0.1～5.0質量%であることが好ましい。

大粒径外添剤の添加量は、着色粒子に対して0.1～5.0質量%であることが好ましい。

また、外部添加剤として、小粒径外添剤と大粒径外添剤とを併用する場合には、これらの添加量の比は、大粒径外添剤1質量部に対して小粒径外添剤の添加量が0.3～1.5質量部であることが好ましい。

#### 【0036】

外部添加剤によるトナー粒子における表面被覆率は、40%～100%とされ、好ましくは50～100%とされる。

表面被覆率が40%未満である場合には、得られるトナーにおいて外部添加剤による効果が十分に発揮されず、一方、表面被覆率が100%を超える場合には、外部添加剤の遊離が発生し、静電潜像担持体に傷が発生してしまうおそれがある。

なお、表面被覆率が100%を超える状態とは、着色粒子の周囲長全域にわたって外部添加剤が付着した状態であり、かつ外部添加剤が多層に存在している状態を示す。

#### 【0037】

この表面被覆率は、着色粒子表面に付着している外部添加剤の存在状態を評価するものであって、外部添加剤を添加してなるトナー粒子をエポキシ樹脂によって包埋した試料を0.2  $\mu$ mの厚みにスライスし、得られた切片を透過型電子顕微鏡により観察することによって外部添加剤が付着している部分の着色粒子の周囲長を測定し、この測定値と着色粒子の全周囲長との比率を算出することによって得られる値である。

#### 【0038】

小粒径外添剤とは、その数平均一次粒子径が30nm以下のものであり、好ましくは5～25nmのものである。更に、小粒径外添剤に加えて、好ましくは数平均一次粒子径15～70nm、より好ましくは20～50nmであって、当該小粒径外添剤よりも大きい外部添加剤を用いることが好ましい。



この小粒径外添剤は、無機微粒子からなるものであることが好ましく、また、その表面が疎水化処理されてなるものであることが好ましい。

ここに、数平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡観察によって2000倍に拡大し、100個の粒子を観察し、画像解析によって測定されたものを示す。

#### 【0039】

小粒径外添剤に係る無機微粒子を構成する材料としては、各種無機酸化物、窒化物、ホウ化物などを好適に用いることができる。

無機微粒子の具体例としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、酸化スズ、酸化テルル、酸化マンガン、酸化ホウ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素などが挙げられる。

#### 【0040】

無機微粒子の疎水化処理は、各種チタンカップリング剤、シランカップリング剤等のいわゆるカップリング剤やシリコーンオイル、また、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩などを処理剤として用いることが好ましい。

#### 【0041】

チタンカップリング剤としては、例えばテトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシアセテートチタネートなどが挙げられる。

#### 【0042】

シランカップリング剤としては、例えば $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシ

ラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*o*-メチルフェニルトリメトキシシラン、*p*-メチルフェニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

#### 【0043】

脂肪酸としては、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸などの長鎖脂肪酸が挙げられ、また、脂肪酸の金属塩としては、上記の脂肪酸と、亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウムなどの金属との塩が挙げられる。

#### 【0044】

シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイルなどが挙げられる。

#### 【0045】

これらの処理剤を構成する化合物は、必要に応じて1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

また、処理剤の添加量は、無機微粒子に対して1～10質量%であることが好ましく、更に好ましくは3～7質量%である。

#### 【0046】

これらの無機微粒子のうち、小粒径外添剤としては、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニアが好ましい。

#### 【0047】

大粒径外添剤とは、その数平均一次粒子径が100nm以上のものであり、好ましくは100～2000nm、更に好ましくは150～1000nmのものである。

この大粒径外添剤は、無機微粒子、有機微粒子、複合微粒子のいずれからなるものであってもよく、その表面が疎水化処理されてなるものであることが好ましい。

ここに、数平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡観察によって2000倍に拡大し、100個の粒子を観察し、画像解析によって測定されたものを示す。

#### 【0048】

大粒径外添剤に係る無機微粒子を構成する材料としては、小粒径外添剤を構成する材料として列記したものを好適に用いることができる。

これらの無機微粒子のうち、大粒径外添剤としては、チタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカ、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウムが好ましい。

#### 【0049】

有機微粒子としては、スチレン樹脂粒子、スチレン-アクリル樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、ウレタン樹脂粒子等の樹脂粒子を挙げることができる。

有機微粒子を構成する樹脂粒子としては、その組成が限定されるものではないが、乳化重合法や懸濁重合法などの製造方法によって容易に製造することが可能であるからであることから、ビニル系の有機微粒子が好ましい。

#### 【0050】

これらの有機微粒子のうち、大粒径外添剤としては、アクリル樹脂粒子、スチレン-アクリル樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子が好ましい。

#### 【0051】

有機微粒子を構成する樹脂粒子は、乳化重合法や懸濁重合法などの重合法によって製造することができる。

乳化重合法とは、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、エチレンオキサイド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウムなどの界面活性剤を含有する水中に上記単量体を添加し乳化させた後に重合する方法である。

また、有機微粒子を構成する樹脂粒子は、例えばアクリル酸アミドのスルホン酸塩やマレイン酸誘導体の塩類などの反応性乳化剤を使用した手法、親水性単量体、例えば酢酸ビニルやアクリル酸メチル等の過硫酸塩系開始剤によって重合する方法、水溶性単量体を共重合する方法、水溶性樹脂やオリゴマーを使用する方法、分解型乳化剤を使用する方法、架橋型乳化剤を使用する方法などのいわゆる

る無乳化重合法によっても好適に製造することができる。特に、この無乳化重合法は残存乳化剤の影響がないことから有機微粒子を単体で使用する場合に好適である。

#### 【0052】

有機微粒子を構成する樹脂粒子を重合法によって合成するために必要な単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体などのビニル系単量体を挙げることができる。

これらビニル系単量体は、必要に応じて1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

#### 【0053】

有機微粒子を構成する樹脂粒子を重合法によって合成するために必要な重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル等の過酸化物、アゾビスイソ

ブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系の重合開始剤が挙げられる。

これらの重合開始剤の添加量は、単量体に対して 0.1～2 質量%であることが好ましい。

重合開始剤が過小である場合には、重合反応が十分に行われず、得られる反応生成物に単量体が残留するおそれがある。一方、重合開始剤が過大である場合には、得られる反応生成物に重合開始剤の分解物が残留し、その結果、トナーに好適な帯電性が得られず、更に重合反応の反応速度が大きくなって得られる反応生成物の分子量が小さくなるおそれがある。

また、乳化重合法等では重合開始剤として過硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウムなどを使用することができる。

#### 【0054】

「複合微粒子」とは、核となる樹脂微粒子（以下、「核樹脂微粒子」ともいう。）の表面に無機微粒子を固着してなるものである。

この複合微粒子は、例えば核有機微粒子に対して無機微粒子を添加混合し、静電的に樹脂微粒子表面に無機微粒子を付着させてなるオーダードミクスチャーを形成した後、このオーダードミクスチャー機械的エネルギーを付与して核樹脂微粒子の表面に無機微粒子を固着する手法によって製造することができる。

#### 【0055】

ここで、「固着」とは、固着率（特開平 4-291352 号公報参照）が 25%以上の状態を示す。

「固着率」とは、無機微粒子の固着の状態を示すもので、核樹脂微粒子に対する無機微粒子の埋め込み状態を規定したものである。この固着率は具体的には下記式により算出されるものである。

#### 【0056】

【数 3】

$$\text{固着率} = \left( 1 - \frac{S_h}{(1-x) \times S_a + x \times S_b} \right) \times 100$$

## 【0057】

〔式中、 $S_a$ は核樹脂微粒子の比表面積、 $S_b$ は無機微粒子の比表面積、 $S_h$ は核樹脂微粒子の表面に無機微粒子を固着した後の複合微粒子の比表面積、 $x$ は無機微粒子の核樹脂微粒子に対する添加率を示す。〕

## 【0058】

固着率は、25%以上100%未満であることが好ましく、特に40～80%であることが好ましい。

固着率が25%未満である場合には、核樹脂微粒子に対する無機微粒子の固着程度が低くなって表面に存在する無機微粒子の遊離が発生し、長期間にわたって使用を繰り返すと無機微粒子が遊離することに起因して静電潜像担持体などに傷が発生してしまうおそれがある。

なお、固着率の調整は固着を行う製造装置においてその条件を種々に制御することで行うことができる。

## 【0059】

複合微粒子を構成する無機微粒子と核樹脂微粒子との比率はそれぞれの粒径に依存し、核樹脂微粒子を均一に覆うだけ無機微粒子を添加すればよい。具体的には、通常、核樹脂微粒子に対する無機微粒子の割合が5～30質量%であることが好ましい。

## 【0060】

オーダードミクスチャーの形成は、核樹脂微粒子の表面を構成する樹脂の $T_g$ （ガラス転移温度）以下の雰囲気温度で行うことが好ましい。雰囲気温度が過大である場合は、核樹脂微粒子の合一が発生するためである。

また、オーダードミクスチャーの形成には、例えばヘンシェルミキサー、OMダイザー、タービュラーミキサー、レーディゲミキサー、V型混合器などの核樹脂微粒子表面に均一に静電的に無機微粒子を付着することのできる装置を用いることができる。

## 【0061】

表面に静電的に付着した無機微粒子を核樹脂微粒子に固着させるための機械的エネルギー付与装置としては、衝撃式粉碎機を改造した「ハイブリダイザー」

(奈良機械製作所製)、「自由ミル」(奈良機械製作所製)、「オングミル」(ホソカワミクロン社製)、「クリプトロン」(川崎重工社製)などを使用することができる。

このような装置を用いて核樹脂微粒子表面に無機微粒子を固着する場合には、単なる機械的エネルギーを付与するのみならず、外部より加温あるいは冷却することも可能である。すなわち、高速度で回転する装置内で機械的衝撃力を付与すると、その衝突のエネルギーによって内部の温度は上昇することとなるが、内部温度が核樹脂微粒子の $T_g$ (ガラス転移温度)よりも高い温度になった場合には、核樹脂微粒子の内部が融着して凝集粒子が発生するおそれがあることから、冷却による制御を行うことが必要となる。一方、内部温度が核樹脂微粒子の $T_g$ よりも $30^{\circ}\text{C}$ 以上低い場合には、固着するためのエネルギーが過多に必要となって衝突エネルギーが大きくなり、核樹脂微粒子が粉碎されるおそれがあるため、内部温度を $T_g$ 程度にまで上昇する必要がある、この場合には外部から加温することが必要となる。

#### 【0062】

外部から温度を制御する方法としては加温された媒体を外部に設置したジャケットに循環して制御する方法が好ましい。内部温度は核樹脂微粒子と無機微粒子を固着するための部位に設置された温度計により測定された循環空気の色度により測定される。

なお、媒体としては水あるいはオイルを用いることができる。

#### 【0063】

核樹脂微粒子は、特に限定されるものではないが、ビニル系の重合体で構成されてなるものであることが好ましい。

核樹脂微粒子を得るために使用される単量体としては、具体的に、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

#### 【0064】

芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*

ーメチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

#### 【0065】

(メタ) アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

#### 【0066】

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

#### 【0067】

着色粒子に外部添加剤を添加する方法としては、着色粒子が仕込まれた系に外部添加剤を添加して攪拌混合する手法が用いられる。

着色粒子および外部添加剤の攪拌混合には、機械的な回転処理装置を使用する



ことが好ましく、具体的にはヘンシェルミキサーのような回転方式の混合機が好適に用いられる。

このような装置による添加処理は、当該装置に備えられている攪拌羽根の先端部の速度（周速）が  $30 \sim 80 \text{ m/sec}$ 、好ましくは  $35 \sim 60 \text{ m/sec}$  となる攪拌速度で行われることが好ましい。この理由は、回転速度が過大である場合には、この攪拌混合処理により外部添加剤の着色粒子への埋没が促進され、その結果、得られるトナーの付着応力が大きくなってしまうためである。

#### 【0068】

また、添加処理においては、装置内での処理エネルギーの制御が重要であり、その制御は、装置内において処理対象物（トナーの構成要素）トナーが占有する程度（充填量）を調整することによって行うことができる。

具体的には、例えば混合機としてヘンシェルミキサーを用いる場合には、その容量に対して未処理の処理対象物の占有する割合を示す体積容量比を  $30 \sim 80\%$ 、更に  $40 \sim 70\%$  とすることが好ましい。

ここに、「体積容量比」は、未処理の処理対象物の静かさ密度より算出された体積を装置容積で割ったものを百分率で示したものである。

#### 【0069】

更に、外部添加剤として小粒径外添剤および大粒径外添剤を、多段混合の手法によって添加する場合には、第1段目の攪拌混合処理を、攪拌速度  $30 \sim 80 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間 30 秒～10 分間の条件で行い、また、第2段目以降の攪拌混合処理を、攪拌速度  $30 \sim 80 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間 10～60 分間の条件で行うことが好ましい。

#### 【0070】

本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で  $3 \sim 9 \mu\text{m}$ 、更に  $4.5 \sim 8.5 \mu\text{m}$  のものであることが好ましい。

トナーの体積平均粒径の測定は、「コールターカウンター TA-II」、「コールターマルチサイザー」（いずれもコールター社製）、レーザ回折式粒径測定装置「SLAD1100」（島津製作所社製）などを用いて測定することができる。

本発明においては、「コーンターカウンター T A - I I」を用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機社製）、パーソナルコンピュータを接続し測定、算出したものである。

#### 【0071】

本発明のトナーは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布で 100,000～1,000,000 の領域と、1,000～50,000 の領域とにピークまたはショルダーを有するものであること、特に 100,000～1,000,000 の領域と、25,000～150,000 の領域と、1,000～50,000 の領域とにピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。

#### 【0072】

ここに、GPC による樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料 0.5～5.0 mg（具体的には 1 mg）に対してテトラヒドロフラン（THF）を 1 ml 加え、マグネチックスターラーなどを用いて室温にて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ 0.45～0.50  $\mu$ m のメンブランフィルターで処理した後に GPC へ注入する。

GPC の測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THF を毎分 1 ml の流速で流し、1 mg/ml の濃度の試料を約 100  $\mu$ l 注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせることが好ましい。例えば、昭和電工社製の Shodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 の組合せや、東ソー社製の TSK gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSK guard column の組合せなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR 検出器）または UV 検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては 10 点程度用いるとよい。

#### 【0073】

本発明のトナーは、樹脂粒子に必要な応じて電荷制御剤を添加した後、着色剤

粒子と、有機溶媒、塩類などの凝集剤を添加して当該樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させる手法によって製造されるものである。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する溶媒を加えてもよい。

#### 【0074】

樹脂粒子としては、100,000～1,000,000の領域にピークもしくは肩を有する高分子量成分と、1,000～50,000未満の領域にピークもしくはショルダーを有する低分子量成分の両成分を少なくとも含有する樹脂よりなるものが好ましく、更に好ましくは、15,000～100,000の部分にピークまたはショルダーを有する中間分子量体の樹脂を含有する樹脂よりなるものであることが好ましい。

また、樹脂粒子の軟化点は、90～140℃であることが好ましい。

#### 【0075】

樹脂粒子は、重合性単量体を、水系媒体中において、例えば乳化重合法等の造粒重合法などによって重合処理することによって調製することができ、この樹脂粒子を得るために使用する重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体（架橋剤）を使用することができる。また、以下の酸性極性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性極性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも1種類含有させることが好ましい。

#### 【0076】

## (1) ラジカル重合性単量体:

ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく、従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

具体的には、複合微粒子を構成する核樹脂微粒子を得るために使用される単量体として列記したものをを用いることができる。

## 【0077】

## (2) 架橋性単量体:

架橋性単量体としては、最終的に得られるトナーの特性を改良するために、ラジカル重合性架橋剤を添加してもよい。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

## 【0078】

## (3) 酸性極性基を有するラジカル重合性単量体:

酸性極性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボキシル基 ( $-COOH$ ) を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物、スルホン酸基 ( $-SO_3OH$ ) を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

## 【0079】

カルボキシル基を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらのナトリウム (Na)、亜鉛 (Zn) 等の金属塩類などが挙げられる。

## 【0080】

スルホン酸基を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物としては、例えばスルホン化スチレン、およびそのナトリウム塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、およびこれらのナトリウム塩等が挙げられる。

## 【0081】

(4) 塩基性極性基を有するラジカル重合性単量体:

塩基性極性基を有するラジカル重合性単量体としては、(a) アミン基あるいは四級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に好ましくは2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(b) (メタ)アクリル酸アミドあるいは、随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノまたはジアルキル置換された(メタ)アクリル酸アミド、(c) Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物、(d) N, N-ジアリル-アルキルアミンあるいはその四級アンモニウム塩を例示することができ、これらの中において(a)のアミン基あるいは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性極性基を有するモノマーが好ましい。

【0082】

(a) アミン基あるいは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、上記4個の化合物の四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシー-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩などが挙げられる。

【0083】

(b) (メタ)アクリル酸アミドあるいはN上で随意モノまたはジアルキル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、例えばアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0084】

(c) Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、例えばビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリドなどが挙げられる。

(d) N, N-ジアリル-アルキルアミンとしては、例えばN, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリドな

どが挙げられる。

#### 【0085】

樹脂粒子の分子量を調整することを目的として、公知の連鎖移動剤を用いることができる。

連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく、例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプト基を有するメルカプト化合物が用いられ、特に、加熱定着時の臭気を抑制し、分子量分布がシャープであるトナー得られ、保存性、定着強度および耐オフセット性に優れることから分子鎖が短いメルカプト化合物が好ましく用いられる。

具体的に、連鎖移動剤として好ましいものとしては、例えばチオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸オクチル、メルカプトプロピオン酸n-オクチルエステル、オクチルメルカプタンが挙げられる。

#### 【0086】

本発明において、ラジカル重合開始剤としては、水溶性であれば適宜のものを使用することが可能である。例えば、過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸およびその塩、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることが可能である。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇するので重合温度の低下を図ることができ、更に重合時間の短縮が期待できる。

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればいずれの温度を選択してもよいが、例えば50℃～90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる場合には、室温またはそれ以上の温度で重合することも可能である。

#### 【0087】

前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。ここに使用することのでき

る界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものの例として挙げることができる。

#### 【0088】

イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾビス- $\beta$ -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

#### 【0089】

また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げるすることができる。

#### 【0090】

本発明に係るトナーは、必要に応じて定着性改良剤である離型性能を有する結晶性物質（以下、単に「離型剤」ともいう。）が含有されてなる樹脂粒子（以下、「離型剤を含有する樹脂粒子」ともいう。）よりなるものであってもよい。

#### 【0091】

離型剤としては、特に限定されるものではなく、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、フィッシュャートロシュワックス、エステルワックスなどを用いることができるが、下記一般式（イ）で示されエステル系化合物が好ましく用いられる。

## 【0092】

## 【化1】

一般式 (イ)



## 【0093】

〔式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、各々、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、 $n$  は 1～4 の整数を示す。〕

## 【0094】

一般式 (イ) において、 $R^1$  および  $R^2$  は、各々、置換基を有していてもよい炭化水素基であり、炭化水素基  $R^1$  の炭素数は 1～40 とされ、好ましくは 1～20、更に好ましくは 2～5 とされる。また、炭化水素基  $R^2$  の炭素数は 1～40 とされ、好ましくは 16～30、更に好ましくは 18～26 とされる。

そして、炭化水素基  $R^1$  および炭化水素基  $R^2$  は、各々、同一であっても、異なってもよい。

また、一般式 (イ) において、 $n$  は 1～4 の整数とされ、好ましくは 2～4、更に好ましくは 3～4、特に好ましくは 4 とされる。

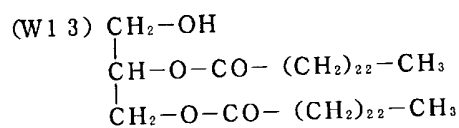
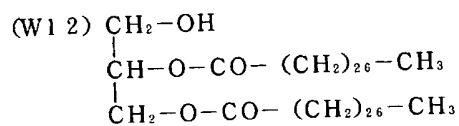
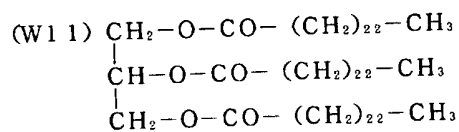
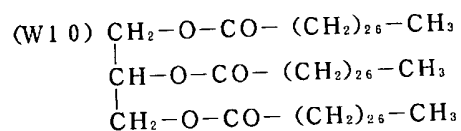
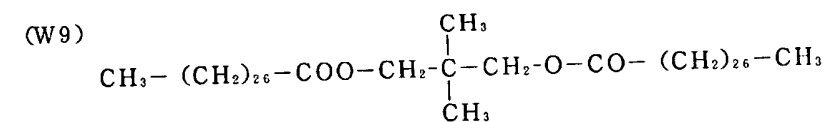
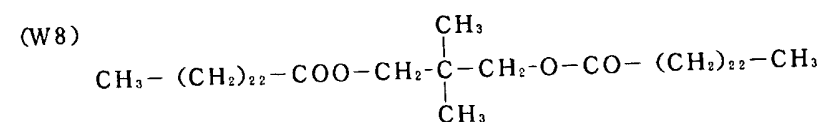
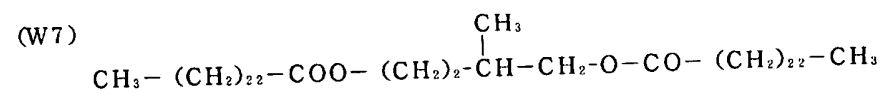
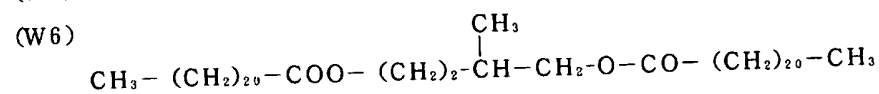
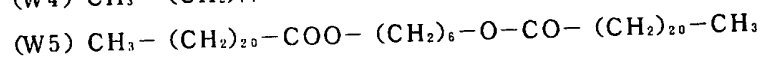
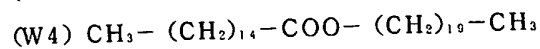
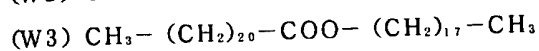
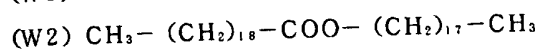
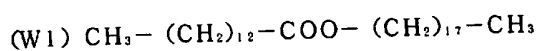
## 【0095】

具体例としては、下記式 (W1) ～ (W22) に示す化合物を例示することができる。

## 【0096】

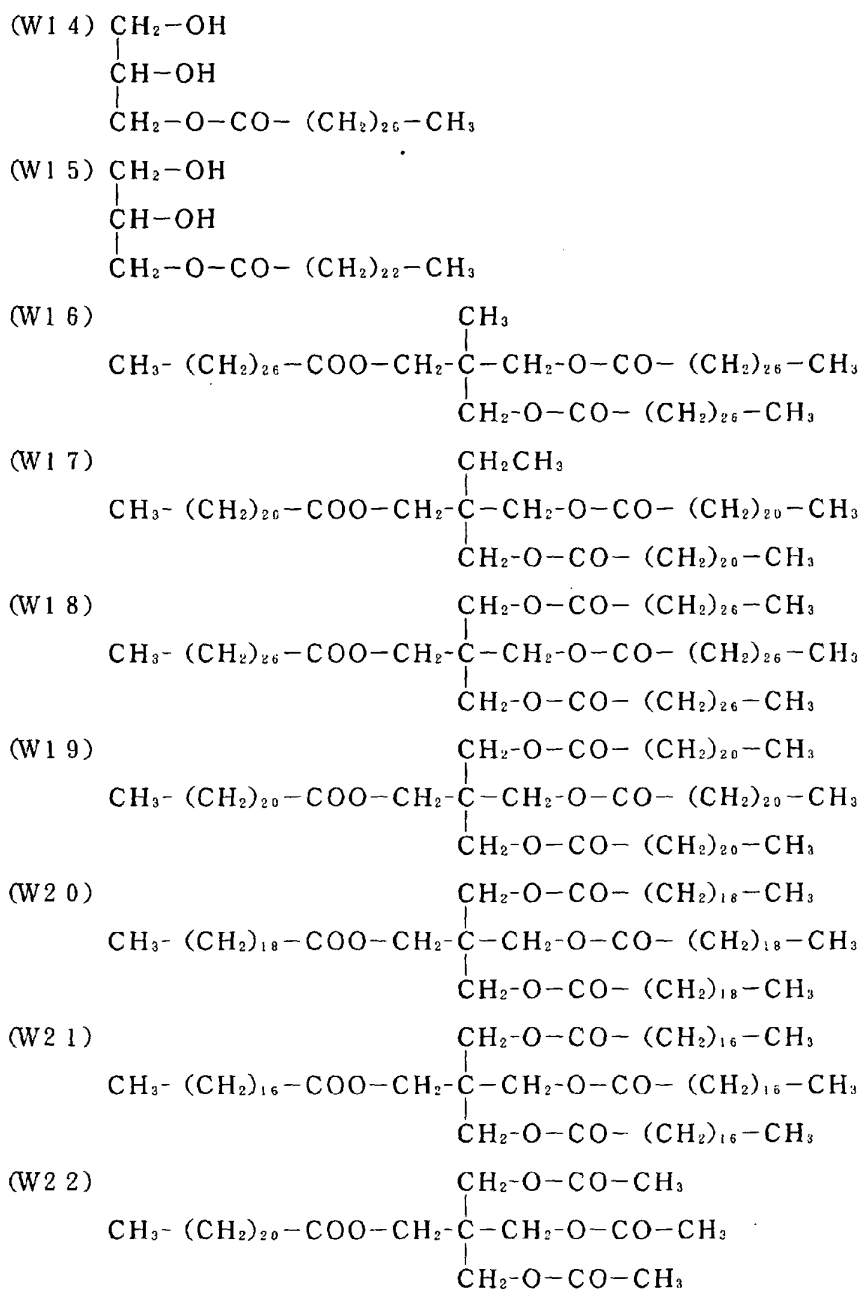


## 【化 2】



【0097】

## 【化3】



## 【0098】

離型剤の含有割合は、トナー全体において、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～20質量%、さらに好ましくは3～15質量%とされる。

## 【0099】

本発明において「離型剤を含有する樹脂粒子」は、塩析／融着時に離型剤粒子

を添加する手法によって得ることもできるが、少なくとも重合性単量体中に離型剤を溶解させ、この離型剤を含有した重合性単量体を重合せしめる工程を経て形成した複合樹脂微粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることによって得られたものであることが好ましい。

#### 【0100】

離型剤を含有する樹脂粒子を得るための好ましい重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤を重合性単量体中に溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴（10～1,000 nm）を形成して分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法（以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができる。このミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、重合性単量体に溶解させた離型剤の脱離が少なく、形成される樹脂粒子中に十分な量の離型剤を導入することができる。

なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

#### 【0101】

ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置である機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。

#### 【0102】

着色剤としては、例えばマグネタイト、フェライト等の磁性粉、無機顔料、有機顔料、染料などを使用することができ、無機顔料、有機顔料および染料としては、従来公知のものをを用いることができる。

また、着色剤としては、表面が改質されたものをを用いることもできる。

#### 【0103】

黒色の無機顔料としては、例えばファーネスブラック、チャンネルブラック、

アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラックが挙げられる。

#### 【0104】

これらの無機顔料は、必要に応じて1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

また、無機顔料の添加量は、重合体（樹脂粒子）に対して2～20質量%、好ましくは3～15質量%とされる。

#### 【0105】

マゼンタまたはレッド用の有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

#### 【0106】

オレンジまたはイエロー用の有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

#### 【0107】

グリーンまたはシアン用の有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブ

ルー 15、C. I. ピグメントブルー 15 : 2、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 16、C. I. ピグメントブルー 60、C. I. ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

#### 【0108】

また、染料としては、例えば、C. I. ソルベントレッド 1、同 49、同 52、同 58、同 63、同 111、同 122、C. I. ソルベントイエロー 19、同 44、同 77、同 79、同 81、同 82、同 93、同 98、同 103、同 104、同 112、同 162、C. I. ソルベントブルー 25、同 36、同 60、同 70、同 93、同 95 等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

#### 【0109】

これらの有機顔料および染料は、必要に応じて 1 種または 2 種以上のものを組み合わせて用いることができる。

また、有機顔料の添加量は、重合体（樹脂粒子）に対して 2～20 質量%、好ましくは 3～15 質量%である。

#### 【0110】

本発明に係るトナーを製造する方法の一例としては、

- (1) 離型剤を重合性単量体中に溶解して単量体溶液を調製する溶解工程、
- (2) 得られる単量体溶液を水系媒体中に分散する分散工程、
- (3) 得られる単量体溶液の水系分散系を重合処理することにより、離型剤を含有する樹脂粒子の分散液（ラテックス）を調製する重合工程、
- (4) 得られる樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程、
- (5) 得られるトナー粒子を水系媒体中より濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを洗浄除去する濾過・洗浄工程、
- (6) 洗浄処理されたトナー粒子の乾燥工程から構成され、
- (7) 乾燥処理されたトナー粒子に外部添加剤を添加する外部添加剤添加工程が含まれていてもよい。

**【0 1 1 1】****(1) 溶解工程；**

離型剤を重合性単量体中に溶解する方法としては特に限定されるものではない。

なお、この単量体溶液中に、油溶性重合開始剤および他の油溶性の成分を添加することもできる。

**【0 1 1 2】****(2) 分散工程；**

単量体溶液を水系媒体中に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、機械的エネルギーにより分散させる方法が好ましく、特に、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分散させることが好ましく、これは、ミニエマルジョン法においては必須の態様である。

**【0 1 1 3】****(3) 重合工程；**

重合工程においては、基本的には乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法等の造粒重合法を採用することができるが、好ましい重合法の一例としては、ミニエマルジョン法を挙げることができる。

**【0 1 1 4】****(4) 塩析／融着工程；**

塩析／融着工程においては、上記の重合工程により得られる樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を添加し、前記樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させる。

また、当該塩析／融着工程においては、樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（質量平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）なども融着させることもできる。

**【0 1 1 5】**

ここに、「塩析／融着」とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう

。塩析と融着とを同時に行わせるためには、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上の温度条件下において粒子 (樹脂粒子、着色剤粒子) を凝集させる必要がある。

#### 【0116】

塩析／融着工程における「水系媒体」とは、主成分 (50 質量%以上) が水からなるものをいう。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

#### 【0117】

塩析／融着工程に使用される樹脂粒子の分散液は、例えば機械式分散機「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機による機械的分散でエネルギーを均一化させ、繰り返し分散する手法によって得ることができる。なお、樹脂粒子に係る質量平均一次粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定される樹脂粒子の粒子径である。

#### 【0118】

塩析／融着工程に使用される着色剤粒子の分散液は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度 (CMC) 以上にした状態で行われる。

着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、攪拌室を区画形成するスクリーンと当該攪拌室内において高速回転するロータとにより剪断力を生じて、その剪断力の作用 (更に、衝突力・圧力変動・キャビテーション・ポテンシャルコアの作用) により、着色剤を界面活性剤を含有する水系媒体中に微分散させて微粒子を得るもの、具体的には、機械式分散機「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグラインダー、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

また、使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げる  
ことができる。

#### 【0119】

着色剤粒子の質量平均粒子径（分散粒子径）は、30～500 nmとされ、好ましくは50～300 nmとされる。

着色剤微粒子の質量平均粒子径が30 nm未満の場合には、水系媒体中での着色剤の浮遊が激しくなるために、また、質量平均粒子径が500 nmを超えると着色剤粒子が水系媒体中に適度に分散されずに沈降し易くなるために、着色剤をトナー粒子中に導入することが困難となるおそれがある。このような条件下では、着色剤粒子はトナー粒子中に取り込まれることなく水系媒体中で遊離したままとなり好ましくない。なお、着色剤微粒子の質量平均粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定される。

#### 【0120】

塩析／融着法は、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水系媒体中に、金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することにより、塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

#### 【0121】

凝集剤としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属（1価の金属）よりなる金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類、マンガン、銅等の2価の金属よりなる金属塩、鉄、アルミニウム等の3価の金属よりなる金属塩などが挙げられるが、1価の金属よりなる金属塩と比較して、2価および3価の金属よりなる金属塩は臨界凝集濃度（凝析値あるいは凝析点）が小さいことから、2価あるいは3価の金属よりなる金属塩を用いることが好ましい。

これらの金属塩は1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

#### 【0122】



凝集剤の具体例としては、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン、塩化アルミニウム、塩化鉄などが挙げられる。

#### 【0123】

凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは、1.5倍以上添加することが好ましい。

なお、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水系媒体中に金属塩を直接加えるか、あるいは水溶液として加えるかは任意に選択されるが、水溶液として加える場合には、当該水系媒体の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が臨界凝集濃度以上となる必要がある。

#### 【0124】

ここに、「臨界凝集濃度」とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。

この臨界凝集濃度は、乳化された成分および分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学17, 601 (1960) 日本高分子学会編」等に記述されている手法により、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の $\zeta$ （ゼータ）電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

#### 【0125】

さらに、前記水に無限溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等が挙げられるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

#### 【0126】

塩析／融着工程において、塩析／融着おける好適な温度範囲は、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度を $T_g$ とすると、 $(T_g + 10^\circ\text{C}) \sim (T_g + 50^\circ\text{C})$ の範囲とされ、特に好ましくは $(T_g + 15^\circ\text{C}) \sim (T_g + 40^\circ\text{C})$ の範囲

とされる。なお、塩析／融着工程の系に水に無限溶解する有機溶媒を添加することにより、融着を効果的に行なわせることができる。

#### 【0127】

また、塩析／融着工程においては、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液が前記ガラス転移温度以上の温度に到達した後、当該分散液の温度を一定時間保持することにより、塩析／融着を継続させることが肝要である。これにより、トナー粒子の成長（樹脂粒子および着色剤粒子の凝集）と、融着（粒子間の界面の消失）とを効果的に進行させることができ、最終的に得られるトナーの耐久性を向上することができる。

#### 【0128】

更に、会合粒子の成長を停止させた後に、加熱による融着を継続させて熟成処理を行うことが好ましい。

この熟成処理とは、会合粒子の成長を停止させた系の温度を離型剤の融点  $T_m$  の近傍、好ましくは  $T_m \sim (T_m + 30^\circ\text{C})$  に保ち、一定の強度で攪拌を継続する処理であり、この熟成処理により、トナーを構成するトナー粒子の形状を均一化することができる。

#### 【0129】

##### （5）濾過・洗浄工程；

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法などがあり、特に限定されるものではない。

#### 【0130】

##### （6）乾燥工程；

この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

この工程で使用される乾燥機としては、フラッシュジェットドライヤー、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚

乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

#### 【0131】

なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーミル、フードプロセッサー等の機械式の解砕装置を使用することができる。

#### 【0132】

(7) 外部添加剤添加工程；

この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外部添加剤を添加する工程である。

#### 【0133】

本発明のトナーは、着色剤、離型剤以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料が加えられたものであってもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は、前述の融着段階で樹脂粒子および着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。

荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第四級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

#### 【0134】

本発明のトナーは、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られる、いわゆる会合法トナーであって、特定の大きさの付着応力に係る比を有するものであることから、トナー粒子間における付着性の温度依存性が小さく、安定した流動性および帯電性に由来する優れた画像形成性が得られ、これにより、トナー担持体およびトナー層規制部材による摩擦帯電作用により、中抜けなどの画像欠陥およびカブリの発生などの弊害を

伴うことなくトナーに対して必要とされる帯電量を付与することができるため、高い品質の画像を長期間にわたって得ることができる。

従って、本発明のトナーによれば、非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることができる。

#### 【0135】

このような作用効果は、トナー粒径が体積平均粒径で  $9\mu\text{m}$  以下であり、それ自体の熱容量が小さい場合において顕著なものとなる。

#### 【0136】

具体的に、特定の大きさの付着応力に係る比を有する会合法トナーとしては、形状係数の算術平均値が  $1.0 \sim 1.5$  であり、形状係数の変動係数が  $16\%$  以下であり、角がないトナー粒子の割合が  $50$  個数%以上であり、体積平均平均粒子径が  $2.5\mu\text{m}$  であるトナー粒子の割合が  $10$  体積%以下であり、小粒径外添剤および大粒径外添剤が添加されてなり、これらの外部添加剤が、小粒径外添剤、次いで大粒径外添剤の順に添加されて混合される多段混合の手法によって混合されたものである、という構成を有するトナーが好適に用いられる。このトナーは、特定構成をすべて満たす構成を有するものである。

#### 【0137】

以上のようなトナーは、非磁性一成分現像剤として、特にカラー画像を形成するためのトナーとして好適に使用することができる。

非磁性一成分現像剤を用いた画像形成方法によれば、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーにより静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像し、その後、現像することによって可視化された静電潜像担持体表面のトナー像を構成するトナーを、例えば紙などの画像形成支持体（以下、「記録部材」ともいう。）に転写し、転写されたトナーを熱定着することによって記録部材上に可視画像が形成される。

#### 【0138】

図2は、本発明において使用する画像形成装置の構成の一例を示す説明用概略図である。

この画像形成装置は、図2において時計方向（矢印方向）に回転する感光体ドラムよりなる静電潜像担持体（以下、単に「像担持体」ともいう。）10と、この像担持体10の表面を所定の電位に均一に帯電するための帯電ブラシ11と、一様に帯電した像担持体10に対して形成すべき画像情報に基づいて、例えばレーザーダイオード、ポリゴンミラーおよびf $\theta$ 光学素子を内蔵してなるものであって、レーザービームによって走査露光を行うことにより当該像担持体10のその表面に静電荷像を形成するレーザー走査光学系20と、像担持体10の表面に形成された静電荷像を現像してトナー像を形成する現像装置30と、像担持体10に形成されたトナー像が一次転写ローラ41の押圧作用によって一次転写される無端状の中間転写ベルト40と、この中間転写ベルト40上に一次転写された一次転写トナー像を、当該中間転写ベルト40における支持ローラ42によって支持される部分において、例えば紙などの記録部材Sに、その押圧作用によって転写させる二次転写ローラ43と、その内部にハロゲンヒーターが設けられたテンションローラよりなる加熱ローラ71、駆動ローラよりなる定着ローラ74に張架された定着ベルト73および定着ベルト73を介して定着ローラ74と圧接する加圧ローラ75を有し、記録部材Sの表面に転写されたトナー像を定着させる定着装置70とを備えてなる。

### 【0139】

図2において、12は像担持体10上に残留したトナーを掻き落すクリーニング手段、50は中間転写ベルト40上に残留したトナーを掻き落すクリーニング手段、60は記録部材Sを中間転写ベルトに導く給紙手段、66は二次転写トナー像が形成された記録部材Sを定着装置70に向かって搬送する搬送手段、80はトナー像が定着された記録部材Sを排出口に向かって搬送する垂直搬送路である。

給紙手段60は、記録部材Sを收容させる給紙トレイ61と、この給紙トレイ61に收容された記録部材Sを1枚ずつ給紙する給紙ローラ62と、中間転写ベルト40上に一次転写トナー像が形成されるのと同期して給紙された記録部材Sを中間転写ベルト40と二次転写ローラ43との間に送るタイミングローラ63とにより構成されている。

## 【0140】

現像装置 30 は、静電潜像が形成された像担持体 10 に、シアン、マゼンタ、イエローおよびブラックの各トナー（非磁性一成分現像剤）を供給してフルカラーの現像を行うフルカラー現像装置であって、支軸 33 の周囲に各色彩のトナーを収容した 4 つの色別の現像器 31C（シアン用）、31M（マゼンタ用）、31Y（イエロー用）、31K（ブラック用）が設けられており、支軸 33 を中心として回転することによって各現像器 31C、31M、31Y、31K が像担持体 10 と対向する位置に導かれる構成を有するものである。

## 【0141】

以下、現像装置 30 を構成する現像器 31C、31M、31Y、31K について、図 3 を用いて説明する。これらの現像器 31C、31M、31Y、31K は、いずれも同様の構成を有するものである。

図 3 は、図 2 の画像形成装置における現像装置における現像器の構成を示す説明用断面図である。図 3 においては、現像器が簡略化されて示されている。

現像器 31 は、現像装置 30 の構成要素およびトナー  $t$  を収容する現像器本体 34 と、像担持体 10 と所要間隔  $d$  を介して対向するように配置されるトナー担持体 35 と、トナー担持体 35 に対してトナーを供給するための送り部材 36 と、トナー担持体 35 の表面に担持されて搬送されるトナー量を規制すると共に当該トナー担持体 35 に担持されて搬送されるトナーを摩擦帯電させる作用を有するトナー層規制部材（以下、単に「規制部材」ともいう。）37 と、現像処理後のトナー担持体 35 の表面に残留しているトナーを除電するための除電部材 38 と、現像バイアス電源 39 を備えている。

## 【0142】

現像器 31 においては、トナー担持体 35 が回転すると共に、現像器本体 34 内に収容されているトナーが送り部材 36 によってトナー担持体 35 に対して供給されると共に、この状態のトナー担持体 35 の表面に、規制部材 37 が圧接されることにより、トナー担持体 35 の表面において担持されて搬送されるトナーの量が規制されると共にこのトナーが摩擦帯電される。

## 【0143】

次いで、摩擦帯電によって必要な帯電量が付与されてトナー担持体 35 に担持されて搬送されたトナーが所要間隔  $d$  を介して像担持体 10 と対向する現像領域に導かれると、現像バイアス電源 39 によって交番電圧が印加されることによってトナー担持体 35 と像担持体 10 との間に生じる交番電界の作用により、トナー担持体 35 の表面に担持されているトナーが像担持体 10 との間において飛翔し、このトナーによって像担持体 10 における静電潜像が現像される。

#### 【0144】

また、現像処理を行った後にトナー担持体 35 の表面に残留しているトナーは、除電部材 38 に接触することにより除電されて当該トナー担持体 35 の表面から離脱され、現像器本体 34 内に戻される。

#### 【0145】

そして、トナー担持体 35 は、その表面の算術平均粗さ  $R_a$  が  $0.8 \sim 2.5 \mu m$  であり、かつ  $R_z$  が  $0.5 \sim 15.0$  であるものを用いることが好ましい。

#### 【0146】

「 $R_z$ 」とは、JIS-B0601-1982 に記載の方法に準じて測定されるもので、10 点平均粗さであって、下記の式で算出される。すなわち、図 4 および図 5 を参照して説明すると、粗さ曲線から基準長さだけの部分について平均線に平行、かつ、粗さ曲線を横切らない直線から縦倍率の方向に測定した最高から 5 番目までの山頂の標高の平均差と最深から 5 番目までの谷底の標高の平均値との差を  $\mu m$  で表したものである。

なお、ここで「粗さ曲線」とは、基準長さの断面曲線（測定物を切断したときに、その切り口に現れる輪郭）から  $0.8 mm$  の波長より長い表面うねり成分をカットオフした曲線を示す。「基準長さ」とは、断面曲線の一定の長さを抜き取った部分の長さを示す。本発明においては  $2 mm$  の長さを基準長さとした。「平均線」とは、粗さ曲線の抜き取り部分での被測定面の幾何学的形状を持つ曲線で、かつ、その線から粗さ曲線までの偏差の二乗和が最小となるように設定した線を示す。「山頂」とは、粗さ曲線の山における最も高い標高のところを示す。「谷底」とは、粗さ曲線の谷における最も低い標高のところを示す。

#### 【0147】

## 【数4】

$$R_z = \frac{(R_1 + R_3 + R_5 + R_7 + R_9) - (R_2 + R_4 + R_6 + R_8 + R_{10})}{5}$$

L: 基準長さ (2mm)

$R_1 + R_3 + R_5 + R_7 + R_9$ : 基準長さLに対応する抜き取り部分の最高から5番目までの山頂の標高

$R_2 + R_4 + R_6 + R_8 + R_{10}$ : 基準長さLに対応する抜き取り部分の最高から5番目までの谷底の標高

## 【0148】

$R_z$ を特定の範囲に調整する方法としては、その大きさを制御するためのフィラーを、例えば後述する表面層用塗液に添加する方法を挙げることができる。フィラーとしては、例えば酸化チタン、シリカなどの無機微粒子やポリメチルメタクリレート、ナイロンなどの樹脂微粒子を使用することができる。このフィラーの大きさによりトナー担持体表面の $R_z$ を種々に制御することができる。また、 $R_z$ を大きくするためにはフィラーの添加量を多くする方法でもよい。

## 【0149】

トナー担持体35における算術平均粗さ $R_a$ が $0.8\mu m$ を超える場合には、トナー担持体35によるトナーの取り込み量が多く、トナー層規制部材による規制作用が行われる規制部での帯電性が小さくなり、帯電不良によるカブリが発生するおそれがある。一方、トナー担持体35の表面の算術平均粗さ $R_a$ が $2.5\mu m$ 未満である場合には、トナー担持体35によるトナーの取り込み量が少なくなり、画像ムラ、追従不良が発生しやすくなるおそれがある。

## 【0150】

トナー担持体35における $R_z$ が5.0未満である場合には、現像工程における画像リークと濃度ムラに対するラチチュードが狭くなるおそれがある。一方、トナー担持体35における $R_z$ が15.0を超える場合には、現像工程における画像リークと濃度ムラに対するラチチュードが広がるが、高圧電源容量を大きくする必要があるためコストアップになるというおそれがある。

## 【0151】



また、トナー担持体 35 は、金属ローラからなる導電性基体 35 a の表面に、弾性層 35 b と、中間層 35 c と、表面層 35 d とがこの順に積層されてなる構成を有するものであって、弾性層 35 b の体積抵抗値  $\sigma 1$  と、中間層 35 c の体積抵抗値  $\sigma 2$  と、表面層 35 d の体積抵抗値  $\sigma 3$  とが  $\sigma 2 \leq \sigma 1 \leq \sigma 3$  の条件を満たしていることが好ましい。

#### 【0152】

トナー担持体 35 を構成する弾性層 35 b、中間層 35 c および表面層 35 d の体積抵抗値が特定の条件を満たすことにより、弾性層の体積抵抗値  $\sigma 1$  にばらつきが存在していても、体積抵抗値  $\sigma 1$  より小さい体積抵抗値を有する中間層 35 c によってこのばらつきが緩和され、さらに体積抵抗値  $\sigma 1$  より大きな体積抵抗値を有する表面層 35 d によって、トナー担持体 35 全体として適当な体積抵抗値を有することとなり、これにより、トナー担持体 35 と像担持体 10 との間に作用する交番電界にむらが発生することを抑制することができる。

また、非磁性一成分現像剤として、例えば体積平均粒径が  $9 \mu\text{m}$  以下の小粒径のトナーを用いた場合においても、濃度むらなどの発生が抑制された良好な画像を得ることができる。

#### 【0153】

弾性層 35 b としては、例えば、シリコーンゴム、イソプレングム、ブタジエングム、ブチルゴム、クロロプレングム、ニトリルゴム、スチレンーブタジエングム、アクリルゴム、エチレンープロピレングム、エチレンープロピレンージエングム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、熱可塑性エラストマーなどからなる弾性材料に、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チタンブラック、金属酸化物の微粒子等の導電剤を付与させたものを用いることができる。

#### 【0154】

弾性層 35 b は、その体積抵抗値  $\sigma 1$  が  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$  であることが好ましい。

体積抵抗値  $\sigma 1$  が  $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$  未満である場合には、弾性層の成形性が悪くなるおそれがあり、一方、体積抵抗値  $\sigma 1$  が  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$  を超える場合に

は、弾性層における体積抵抗値のむらが大きくなるおそれがある。

また、弾性層 35b の厚さは 0.3～1.5 mm、好ましくは 0.5～1.0 mm であり、弾性層 35b の硬度は、JIS-A 硬度で 5～60°、好ましくは 10～50° である。

#### 【0155】

中間層 35c としては、例えば、シリコーンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、ウレタンゴム、エピクロロヒドリンゴム、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ABS 樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂等に、上記の弾性層 35b の場合と同様の導電剤を付与させたものを用いることができる。

#### 【0156】

中間層 35c は、その体積抵抗値  $\sigma_2$  が  $1 \times 10^4 \Omega \cdot m$  以下であることが好ましく、中間層 35c の体積抵抗値  $\sigma_2$  がこの範囲内にあることにより、弾性層 35b の体積抵抗値  $\sigma_1$  を特定の範囲内のものとすることができる。

中間層の厚さは 5～30  $\mu m$ 、好ましくは 10～25  $\mu m$  である。

#### 【0157】

表面層 35d としては、例えば、シリコーンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂等に、上記の弾性層 35b の場合と同様の導電剤を付与させたものを用いることができる。

#### 【0158】

表面層 35d は、その体積抵抗値  $\sigma_3$  が  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot m$  であることが好ましい。

体積抵抗値  $\sigma_3$  が  $1 \times 10^6 \Omega \cdot m$  未満である場合には、トナー担持体 35 と像担持体 10 との間に交番電界を作用させて現像を行う際にリークが発生しやすくなるおそれがあり、一方、体積抵抗値  $\sigma_3$  が  $1 \times 10^{12} \Omega \cdot m$  を超える場合には、トナー担持体 35 と像担持体 10 との間に作用する交番電界の強度が弱くなって、トナーが像担持体 10 の画像部分に十分に供給されなくなるおそれがある。

。

また、表面層 35 d の厚さは  $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  である

。

#### 【0159】

以上のような構成を有するトナー担持体 35 は、例えば導電性基体 35 a を弾性層形成用金型内にセットし、当該金型内における導電性基体 35 a の外周に弾性層用塗液を注入して硬化させて当該金型を取り外すことによって導電性基体 35 a の外周面上に弾性層 35 b を形成し、形成された弾性層 35 b の表面上に中間層用塗液を塗布して乾燥させて中間層 35 c を形し、更に、この中間層 35 c の表面上に表面層用塗液を塗布して乾燥させて表面層 35 d を形成する手法によって、導電性基体 35 a の表面に、弾性層 35 b、中間層 35 c および表面層 35 d がこの順に積層されたトナー担持体 35 を製造することができる。

#### 【0160】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下において「部」とは「質量部」を意味する。

#### 【0161】

##### 〔樹脂粒子の調製例 1〕

攪拌装置を取り付けたフラスコにて、上記式 (W19) で表される化合物（以下、「例示化合物 (W19)」という。）72.0 g を、スチレン 115.1 g、*n*-ブチルアクリレート 42.0 g およびメタクリル酸 10.9 g からなる単量体混合液に添加し、80℃に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。

一方、攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5000 ml のセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08 g をイオン交換水 2760 g に溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下に 230 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、内温を 80℃に昇温させた。

#### 【0162】

次いで、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニックス（株）製）により、前記界面活性剤溶液（80℃）中に、前記単量体溶液（80℃）を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子（油滴）が分散された乳化液を調製した。

次いで、この分散液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）0.84 gをイオン交換水200 gに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱・攪拌することにより重合反応を行った。得られた反応溶液に、重合開始剤（KPS）7.73 gをイオン交換水240 mlに溶解させた溶液を添加し、15分後、温度を80℃とした後、スチレン383.6 g、n-ブチルアクリレート140.0 g、メタクリル酸36.4 gおよびn-オクチルメルカプタン12 gからなる混合液を100分間かけて滴下し、この系を80℃で60分間にわたり加熱・攪拌させた後、この系を40℃まで冷却することにより、例示化合物（W19）を含有する樹脂粒子の分散液（以下、「ラテックス（1）」ともいう。）を調製した。

#### 【0163】

##### 〔着色剤分散液の調製例1〕

n-ドデシル硫酸ナトリウム9.2 gをイオン交換水160 mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、着色剤としてカーボンプラック「モーガルL」（キャボット社製）20 gを徐々に添加し、次いで、機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニックス（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（1）」という。）を調製した。

得られた着色剤分散液（1）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で120 nmであった。

#### 【0164】

##### 〔着色剤分散液の調製例2〕

着色剤分散液の調製例1において、カーボンプラック20 gに代えて顔料「C.I. ピグメントイエロー74」20 gを用いたこと以外は着色剤分散液の調製例1と同様にして着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（2）」という。）

)を調製した。

得られた着色剤分散液(2)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で120nmであった。

#### 【0165】

##### 〔着色剤分散液の調製例3〕

着色剤分散液の調製例1において、カーボンブラック20gに代えてキナクリドン系マゼンタ顔料「C. I. ピグメントレッド122」20gを用いたこと以外は着色剤分散液の調製例1と同様にして着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(3)」という。)を調製した。

得られた着色剤分散液(3)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で120nmであった。

#### 【0166】

##### 〔着色剤分散液の調製例4〕

着色剤分散液の調製例1において、カーボンブラック20gに代えてフタロシアニン系シアン顔料「C. I. ピグメントブルー15:3」20gを用いたこと以外は着色剤分散液の調製例1と同様にして着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(4)」という。)を調製した。

得られた着色剤分散液(4)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で120nmであった。

#### 【0167】

##### 〔着色剤粒子の調製例K1〕

温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置(攪拌翼を2枚有し、交差角が20°)、形状モニタリング装置を取り付けた5リットルの反応容器(四つ口フラスコ)に、ラテックス(1)1250g(固形分換算)と、イオン交換水2000mlと、着色剤分散液(1)全量を仕込み、内温を25℃に調整した後、この分散液混合溶液に5mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加えてp

Hを10.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム・6水和物52.6gをイオン交換水72mlに溶解した水溶液を、攪拌下、25℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に昇温を開始し、この系を5分間かけて95℃まで昇温（昇温速度14℃/分）した。

#### 【0168】

その状態で「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が6.5 $\mu$ mになった時点で、塩化ナトリウム115gをイオン交換水700mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、液温度90℃にて8時間にわたり加熱攪拌（攪拌回転数120rpm）することにより、融着を継続させて熟成処理を行った後、この系を10℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを3.0に調整し、攪拌を停止した。

生成した粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄して遠心分離装置によって液中分級処理し、その後、フラッシュジェットドライヤーを用いて乾燥して含水率が1.0%の着色粒子（以下、「着色粒子（K1）」ともいう。）を得た。

得られた着色粒子（K1）の特性を確認した。結果を表2および表3に示す。

#### 【0169】

〔着色粒子の調製例K2～K4〕

着色粒子の調製例K1において、各々、体積平均粒径が表2に示す大きさとなった時点で粒子成長を停止させ、熟成処理における攪拌回転数、液温度および加熱攪拌時間を表1に示す条件としたこと以外は着色粒子の調製例K1と同様にして着色粒子（以下、「着色粒子（K2）～（K4）」ともいう。）を得た。

得られた着色粒子（K2）～（K4）の特性を確認した。結果を表2および表3に示す。

#### 【0170】

〔着色粒子の調製例Y1～Y4〕

着色粒子の調製例K1において、着色剤分散液（1）全量に代えて着色剤分散液（2）全量を用い、各々、体積平均粒径が表2に示す大きさとなった時点で粒子成長を停止させ、熟成処理における攪拌回転数、液温度および加熱攪拌時間を表1に示す条件としたこと以外は着色粒子の調製例K1と同様にして着色粒子（

以下、「着色粒子 (Y 1) ~ (Y 4)」ともいう。)を得た。

得られた着色粒子 (Y 1) ~ (Y 4) の特性を確認した。結果を表 2 および表 3 に示す。

#### 【0171】

〔着色粒子の調製例 M 1 ~ M 4〕

着色粒子の調製例 K 1 において、着色剤分散液 (1) 全量に代えて着色剤分散液 (3) 全量を用い、各々、体積平均粒径が表 2 に示す大きさとなった時点で粒子成長を停止させ、熟成処理における攪拌回転数、液温度および加熱攪拌時間を表 1 に示す条件としたこと以外は着色粒子の調製例 K 1 と同様にして着色粒子 (以下、「着色粒子 (M 1) ~ (M 4)」ともいう。)を得た。

得られた着色粒子 (M 1) ~ (M 4) の特性を確認した。結果を表 2 および表 3 に示す。

#### 【0172】

〔着色粒子の調製例 C 1 ~ C 4〕

着色粒子の調製例 K 1 において、着色剤分散液 (1) 全量に代えて着色剤分散液 (4) 全量を用い、各々、体積平均粒径が表 2 に示す大きさとなった時点で粒子成長を停止させ、熟成処理における攪拌回転数、液温度および加熱攪拌時間を表 1 に示す条件としたこと以外は着色粒子の調製例 K 1 と同様にして着色粒子 (以下、「着色粒子 (C 1) ~ (C 4)」ともいう。)を得た。

得られた着色粒子 (C 1) ~ (C 4) の特性を確認した。結果を表 2 および表 3 に示す。

#### 【0173】

【表 1】

|          | 撈拌回転数<br>(r p m) | 液温度<br>(℃) | 加熱撈拌時間<br>(時間) |
|----------|------------------|------------|----------------|
| 着色粒子 K 1 | 120              | 90         | 8              |
| 着色粒子 K 2 | 140              | 90         | 8              |
| 着色粒子 K 3 | 150              | 88         | 6              |
| 着色粒子 K 4 | 120              | 95         | 10             |
| 着色粒子 Y 1 | 120              | 90         | 8              |
| 着色粒子 Y 2 | 140              | 90         | 8              |
| 着色粒子 Y 3 | 150              | 88         | 6              |
| 着色粒子 Y 4 | 120              | 95         | 10             |
| 着色粒子 M 1 | 120              | 90         | 8              |
| 着色粒子 M 2 | 140              | 90         | 8              |
| 着色粒子 M 3 | 150              | 88         | 6              |
| 着色粒子 M 4 | 120              | 95         | 10             |
| 着色粒子 C 1 | 120              | 90         | 8              |
| 着色粒子 C 2 | 140              | 90         | 8              |
| 着色粒子 C 3 | 150              | 88         | 6              |
| 着色粒子 C 4 | 120              | 95         | 10             |

【0174】

〔着色粒子の調製例 K 5：比較用着色粒子の調製例〕

スチレンー $n$ ーブチルアクリレート共重合体樹脂 100 kg と、カーボンブラック「モーガル L」（キャボット社製）10 kg と、ポリプロピレン 4 kg とからなるトナー原料をヘンシェルミキサーによって予備混合した後に二軸押出機にて熔融混練し、得られた熔融混練をハンマーミルにて粗粉碎した後にジェット式粉碎機にて粉碎することによって得られた粉体を風力分級機を用いて目的の粒径分布となるまで繰り返し分級処理することにより、表 2 に示す体積平均粒径を有する着色粒子（以下、「着色粒子（K 5）」ともいう。）を得た。



**【 0 1 7 5 】**

〔着色粒子の調製例 Y 5：比較用着色粒子の調製例〕

着色粒子の調製例 K 5 において、カーボンブラック 1 0 k g に代えて顔料「C. I. ピグメントイエロー 7 4」1 0 k g を用いたこと以外は着色粒子の調製例 K 5 と同様にして表 2 に示す体積平均粒径を有する着色粒子（以下、「着色粒子（Y 5）」ともいう。）を得た。

**【 0 1 7 6 】**

〔着色粒子の調製例 M 5：比較用着色粒子の調製例〕

着色粒子の調製例 K 5 において、カーボンブラック 1 0 k g に代えてキナクリドン系マゼンタ顔料「C. I. ピグメントレッド 1 2 2」1 0 k g を用いたこと以外は着色粒子の調製例 K 5 と同様にして表 2 に示す体積平均粒径を有する着色粒子（以下、「着色粒子（M 5）」ともいう。）を得た。

**【 0 1 7 7 】**

〔着色粒子の調製例 C 5：比較用着色粒子の調製例〕

着色粒子の調製例 K 5 において、カーボンブラック 1 0 k g に代えてフタロシアニン系シアン顔料「C. I. ピグメントブルー 1 5：3」1 0 k g を用いたこと以外は着色粒子の調製例 K 5 と同様にして表 2 に示す体積平均粒径を有する着色粒子（以下、「着色粒子（C 5）」ともいう。）を得た。

**【 0 1 7 8 】**

【表 2】

| 着色粒子番号   | 形状係数の算術平均値 | 形状係数の変動係数 | 角のない着色粒子の割合 | 特定粒径の着色粒子の割合 | 体積平均粒子径           |
|----------|------------|-----------|-------------|--------------|-------------------|
| 着色粒子 K 1 | 1.30       | 9 %       | 91個数%       | 7.6 体積%      | 6.5 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 K 2 | 1.40       | 12%       | 88個数%       | 6.1 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 K 3 | 1.45       | 15%       | 83個数%       | 9.1 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 K 4 | 1.56       | 17%       | 81個数%       | 9.6 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 K 5 | 1.65       | 22%       | 42個数%       | 11.8体積%      | 6.5 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 Y 1 | 1.32       | 10%       | 92個数%       | 7.6 体積%      | 6.5 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 Y 2 | 1.40       | 14%       | 87個数%       | 6.3 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 Y 3 | 1.45       | 15%       | 83個数%       | 9.1 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 Y 4 | 1.57       | 18%       | 80個数%       | 9.7 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 Y 5 | 1.64       | 24%       | 40個数%       | 11.8体積%      | 6.5 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 M 1 | 1.31       | 9 %       | 94個数%       | 7.3 体積%      | 6.5 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 M 2 | 1.42       | 13%       | 88個数%       | 6.1 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 M 3 | 1.45       | 15%       | 83個数%       | 9.1 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 M 4 | 1.55       | 18%       | 80個数%       | 9.7 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 M 5 | 1.63       | 23%       | 41個数%       | 12.8体積%      | 6.5 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 C 1 | 1.31       | 9 %       | 91個数%       | 7.3 体積%      | 6.5 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 C 2 | 1.42       | 13%       | 82個数%       | 6.5 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 C 3 | 1.45       | 15%       | 83個数%       | 9.1 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 C 4 | 1.58       | 18%       | 80個数%       | 9.9 体積%      | 6.6 $\mu\text{m}$ |
| 着色粒子 C 5 | 1.65       | 22%       | 42個数%       | 13.8体積%      | 6.5 $\mu\text{m}$ |

## 【0179】

表 2 において、「特定粒径の着色粒子の割合」とは、体積平均粒径が 2.5  $\mu\text{m}$  以下の範囲にある着色粒子の割合を示す。

## 【0180】

〔外部添加剤の調製例 1：有機微粒子の調製例〕

メチルメタクリレート 90 部と、スチレン 10 部と、蒸留水 300 部とを仕込んだ系に、重合開始剤として過硫酸カリウムとチオ硫酸ナトリウムからなるレド

ックス系重合開始剤  $5 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$  と、促進剤として硫酸銅  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$  とを添加し、窒素気流下において  $65^\circ\text{C}$  にて 2 時間かけて反応させた。生成した反応生成物を冷却後、限外濾過および乾燥することにより、数平均一次粒子径  $0.3 \mu\text{m}$  の樹脂粒子（以下、「有機微粒子（1）」ともいう。）を得た。

得られた有機微粒子（1）のガラス転移温度を測定したところ、 $100^\circ\text{C}$  であった。

### 【0181】

〔外部添加剤の調製 2：複合微粒子の調製例〕

有機微粒子（1）100 質量部に対して無機微粒子としてオクチルトリメトキシシランによって疎水化処理を行った酸化チタン（平均一次粒子径  $15 \text{ nm}$ ）17 質量部を添加して、これらを、ジャケットを備えた混合装置「OMダイザー」（奈良機械製作所製）へ投入した。混合装置のジャケット内に媒体として  $30^\circ\text{C}$  の水を循環させることにより装置内部を加温しながら、有機微粒子と無機微粒子とを  $500 \text{ rpm}$  にて 3 分間攪拌混合することによりオーダードミクスチャーを得た。なお、混合時における品温は  $30^\circ\text{C}$  に保たれていた。得られたオーダードミクスチャー状態の粒子を走査型電子顕微鏡によって観察したところ、有機微粒子の表面には無機微粒子が均一に静電氣的に付着していることが確認された。

### 【0182】

次いで、得られたオーダードミクスチャーが冷却しないうちに、これらを、ジャケットを備えた混合攪拌機「ハイブリダイザー」（奈良機械製作所製）へ投入した。混合攪拌機のジャケット内に媒体として  $45^\circ\text{C}$  の水を循環させることにより装置内部を加温しながら、周速  $100 \text{ m/sec}$  の条件で 3 分間攪拌混合してオーダードミクスチャー状態の粒子に機械的衝撃力を付与することにより、核樹脂微粒子としての有機微粒子（1）の表面に無機微粒子が固着された複合有機微粒子（以下、「複合微粒子（1）」ともいう。）を得た。なお、混合攪拌時における内部の温度は  $56^\circ\text{C}$  であった。

そして、混合攪拌処理終了後に装置の内壁を観察したが、付着物の存在は認められなかった。また、得られた複合微粒子（1）を走査型電子顕微鏡によって観

察したところ、有機微粒子の凝集体や塊状物の混入は認められなかった。なお、複合微粒子（1）の固着率は86%であった。

### 【0183】

#### 〔トナーの製造例〕

上記の着色粒子および比較用着色粒子の各々に、下記表3～表6の処方に従って外部添加剤を添加してトナー粒子を得た。

なお、これらのトナー粒子について、外部添加剤の添加によっては、その形状および粒径は変化しなかった。

### 【0184】

表3～表6においては、「小径粒子1」はヘキサメチルジシラザン処理を施した数平均一次粒子径7nm、疎水化度62のシリカ、「小径粒子2」はヘキサメチルジシラザン処理を施した数平均一次粒子径20nm、疎水化度66のシリカ、「大径粒子1」は数平均一次粒子径300nmのチタン酸ストロンチウム、「大径粒子2」は有機微粒子（1）、「大径粒子3」は複合微粒子（1）、「大径粒子4」はオクチルトリメトキシシラン処理を施した数平均一次粒子径100nm、疎水化度58のチタニアを表す。

なお、小径粒子1は無機微粒子よりなる小粒径外添剤であり、大径粒子1および大径粒子4は無機微粒子よりなる大粒径外添剤であり、大径粒子2および大径粒子3は有機微粒子よりなる大粒径外添剤である。また、小径粒子2は無機微粒子よりなる小径粒子1と比較して大きい平均粒径を有する外部添加剤である。

### 【0185】

また、外部添加剤の混合方法を表す「方法1」～「方法4」は、各々、下記の手法を示す。

「方法1」：ヘンシェルミキサーを用い、体積容積比55%の条件にて、先ず、小粒径外添剤を添加して第一段目の攪拌混合を、攪拌速度52m/sec、攪拌時間2分間の条件で行い、次いで、大粒径外添剤を添加して第二段目の攪拌混合を、攪拌速度52m/sec、攪拌時間28分間の条件で行う手法

「方法2」：ヘンシェルミキサーを用い、体積容積比55%の条件にて、先ず、小粒径外添剤を添加して第一段目の攪拌混合を、攪拌速度55m/sec、攪拌

時間 1 分間の条件で行い、次いで、大粒径外添剤を添加して第二段目の攪拌混合を、攪拌速度  $55 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間 35 分間の条件で行う手法

「方法 3」：ヘンシェルミキサーを用い、体積容積比 55 % の条件にて、先ず、小粒径外添剤を添加して第一段目の攪拌混合を、攪拌速度  $45 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間 1 分間の条件で行い、次いで、大粒径外添剤を添加して第二段目の攪拌混合を、攪拌速度  $60 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間 35 分間の条件で行う手法

「方法 4」：ヘンシェルミキサーを用い、体積容積比 55 % の条件にて、大粒径外添剤と小粒径外添剤とを同時に添加して攪拌混合を、攪拌速度  $50 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間 40 分間の条件で手法

【0186】

【表 3】

| トナー番号   | トナー粒子番号   | 外部添加剤  |         |      |
|---------|-----------|--------|---------|------|
|         |           | 種 類    | 添加量     | 方法   |
| トナー K 1 | トナー粒子 K 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|         |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー K 2 | トナー粒子 K 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 2 |
|         |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー K 3 | トナー粒子 K 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 3 |
|         |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー K 4 | トナー粒子 K 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 4 |
|         |           | 大径粒子 2 | 1.0 質量% |      |
| トナー K 5 | トナー粒子 K 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 4 |
|         |           | 大径粒子 3 | 1.0 質量% |      |
| トナー K 6 | トナー粒子 K 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|         |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|         |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー K 7 | トナー粒子 K 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|         |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
|         |           | 大径粒子 4 | 0.8 質量% |      |
| トナー K 8 | トナー粒子 K 2 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|         |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|         |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー K 9 | トナー粒子 K 3 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|         |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|         |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー K10 | トナー粒子 K 4 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|         |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|         |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー K11 | トナー粒子 K 5 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|         |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|         |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |

【0187】

【表 4】

| トナー番号    | トナー粒子番号   | 外部添加剤  |         |      |
|----------|-----------|--------|---------|------|
|          |           | 種 類    | 添加量     | 方 法  |
| トナー Y 1  | トナー粒子 Y 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー Y 2  | トナー粒子 Y 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 2 |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー Y 3  | トナー粒子 Y 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 3 |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー Y 4  | トナー粒子 Y 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 4 |
|          |           | 大径粒子 2 | 1.0 質量% |      |
| トナー Y 5  | トナー粒子 Y 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 4 |
|          |           | 大径粒子 3 | 1.0 質量% |      |
| トナー Y 6  | トナー粒子 Y 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー Y 7  | トナー粒子 Y 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 4 | 0.8 質量% |      |
| トナー Y 8  | トナー粒子 Y 2 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー Y 9  | トナー粒子 Y 3 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー Y 10 | トナー粒子 Y 4 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー Y 11 | トナー粒子 Y 5 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |

【0188】

【表 5】

| トナー番号  | トナー粒子番号 | 外部添加剤 |         |     |
|--------|---------|-------|---------|-----|
|        |         | 種 類   | 添加量     | 方 法 |
| トナーM1  | トナー粒子M1 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法1 |
|        |         | 大径粒子1 | 1.0 質量% |     |
| トナーM2  | トナー粒子M1 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法2 |
|        |         | 大径粒子1 | 1.0 質量% |     |
| トナーM3  | トナー粒子M1 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法3 |
|        |         | 大径粒子1 | 1.0 質量% |     |
| トナーM4  | トナー粒子M1 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法4 |
|        |         | 大径粒子2 | 1.0 質量% |     |
| トナーM5  | トナー粒子M1 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法4 |
|        |         | 大径粒子3 | 1.0 質量% |     |
| トナーM6  | トナー粒子M1 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法1 |
|        |         | 小径粒子2 | 0.8 質量% |     |
|        |         | 大径粒子1 | 1.0 質量% |     |
| トナーM7  | トナー粒子M1 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法1 |
|        |         | 小径粒子1 | 1.0 質量% |     |
|        |         | 大径粒子4 | 0.8 質量% |     |
| トナーM8  | トナー粒子M2 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法1 |
|        |         | 小径粒子2 | 0.8 質量% |     |
|        |         | 大径粒子1 | 1.0 質量% |     |
| トナーM9  | トナー粒子M3 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法1 |
|        |         | 小径粒子2 | 0.8 質量% |     |
|        |         | 大径粒子1 | 1.0 質量% |     |
| トナーM10 | トナー粒子M4 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法1 |
|        |         | 小径粒子2 | 0.8 質量% |     |
|        |         | 大径粒子1 | 1.0 質量% |     |
| トナーM11 | トナー粒子M5 | 小径粒子1 | 1.0 質量% | 方法1 |
|        |         | 小径粒子2 | 0.8 質量% |     |
|        |         | 大径粒子1 | 1.0 質量% |     |

【0189】



【表 6】

| トナー番号    | トナー粒子番号   | 外部添加剤  |         |      |
|----------|-----------|--------|---------|------|
|          |           | 種 類    | 添加量     | 方 法  |
| トナー C 1  | トナー粒子 C 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー C 2  | トナー粒子 C 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 2 |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー C 3  | トナー粒子 C 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 3 |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー C 4  | トナー粒子 C 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 4 |
|          |           | 大径粒子 2 | 1.0 質量% |      |
| トナー C 5  | トナー粒子 C 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 4 |
|          |           | 大径粒子 3 | 1.0 質量% |      |
| トナー C 6  | トナー粒子 C 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー C 7  | トナー粒子 C 1 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 4 | 0.8 質量% |      |
| トナー C 8  | トナー粒子 C 2 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー C 9  | トナー粒子 C 3 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー C 10 | トナー粒子 C 4 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |
| トナー C 11 | トナー粒子 C 5 | 小径粒子 1 | 1.0 質量% | 方法 1 |
|          |           | 小径粒子 2 | 0.8 質量% |      |
|          |           | 大径粒子 1 | 1.0 質量% |      |

【0190】

〔トナーの付着応力〕

得られたトナーの各々について、下記の手法によって付着応力 F 25 および付

着応力  $F_{50}$  を測定し、また、測定した付着応力に基づいて付着応力比 ( $F_{25}/F_{50}$ ) を算出した。結果を表 7～表 8 に示す。

#### 【0191】

(付着応力の測定)

粉体層の圧縮・引張特性計測装置「アグロボット」(ホソカワミクロン社製)を用い、バネ線径 1.0 mm の測定条件により、温度 23℃、相対湿度 50% RH の測定環境下において、内径 25 mm の上下 2 分割可能な円筒セル内に圧縮状態で  $10\text{ cm}^3$  となる量のトナーを充填し、セル内のトナー温度を 25℃ または 50℃ とする温度条件によって、セル内のトナーよりなるトナー層を圧縮速度 0.1 mm/sec、圧縮応力  $2 \times 10^5\text{ N/m}^2$  の圧縮条件下で一定時間(トナー温度 25℃ の温度条件においては 60 秒間、トナー温度 50℃ の温度条件においては 660 秒間)保持した後、上部セルを引張速度 0.4 mm/sec の引張条件で持ち上げることによってトナー層が破断されたときの最大引張応力 ( $\text{N/m}^2$ ) を、付着応力  $F_{25}$  (トナー温度 25℃) および付着応力  $F_{50}$  (トナー温度 50℃) として測定した。

#### 【0192】

【表 7】

| トナー番号    | 付着応力(N/m <sup>2</sup> ) |       | 付着応力比       |
|----------|-------------------------|-------|-------------|
|          | F 2 5                   | F 5 0 | F 25 / F 50 |
| トナー K 1  | 530                     | 570   | 0.93        |
| トナー K 2  | 540                     | 590   | 0.92        |
| トナー K 3  | 540                     | 610   | 0.89        |
| トナー K 4  | 560                     | 650   | 0.86        |
| トナー K 5  | 620                     | 780   | 0.80        |
| トナー K 6  | 520                     | 550   | 0.95        |
| トナー K 7  | 520                     | 560   | 0.93        |
| トナー K 8  | 530                     | 580   | 0.91        |
| トナー K 9  | 530                     | 590   | 0.90        |
| トナー K 10 | 540                     | 620   | 0.87        |
| トナー K 11 | 610                     | 740   | 0.82        |
| トナー Y 1  | 520                     | 560   | 0.93        |
| トナー Y 2  | 540                     | 590   | 0.92        |
| トナー Y 3  | 540                     | 610   | 0.89        |
| トナー Y 4  | 560                     | 650   | 0.86        |
| トナー Y 5  | 620                     | 790   | 0.80        |
| トナー Y 6  | 520                     | 550   | 0.95        |
| トナー Y 7  | 520                     | 560   | 0.93        |
| トナー Y 8  | 530                     | 580   | 0.91        |
| トナー Y 9  | 530                     | 590   | 0.90        |
| トナー Y 10 | 540                     | 620   | 0.87        |
| トナー Y 11 | 610                     | 740   | 0.82        |

【0 1 9 3】

【表 8】

| トナー番号  | 付着応力(N/m <sup>2</sup> ) |       | 付着応力比       |
|--------|-------------------------|-------|-------------|
|        | F 2 5                   | F 5 0 | F 25 / F 50 |
| トナーM 1 | 530                     | 560   | 0.95        |
| トナーM 2 | 540                     | 590   | 0.92        |
| トナーM 3 | 540                     | 610   | 0.89        |
| トナーM 4 | 560                     | 650   | 0.86        |
| トナーM 5 | 620                     | 780   | 0.79        |
| トナーM 6 | 520                     | 550   | 0.95        |
| トナーM 7 | 520                     | 560   | 0.93        |
| トナーM 8 | 530                     | 580   | 0.91        |
| トナーM 9 | 530                     | 590   | 0.90        |
| トナーM10 | 540                     | 620   | 0.87        |
| トナーM11 | 610                     | 740   | 0.82        |
| トナーC 1 | 530                     | 570   | 0.93        |
| トナーC 2 | 540                     | 590   | 0.92        |
| トナーC 3 | 540                     | 610   | 0.89        |
| トナーC 4 | 560                     | 650   | 0.86        |
| トナーC 5 | 630                     | 780   | 0.81        |
| トナーC 6 | 520                     | 550   | 0.95        |
| トナーC 7 | 520                     | 560   | 0.93        |
| トナーC 8 | 530                     | 580   | 0.91        |
| トナーC 9 | 530                     | 590   | 0.90        |
| トナーC10 | 540                     | 620   | 0.87        |
| トナーC11 | 610                     | 740   | 0.82        |

## 【0194】

## 〔トナー担持体の作製例1〕

導電性基体として、外径が14mmのアルミニウム製ローラを用意し、このアルミニウム製ローラを弾性層形成用金型内にセットし、当該金型内におけるアルミニウム製ローラの外周に下記弾性層用塗液を注入して120℃で5分間加熱し

て硬化させ、更に当該金型を外した状態で150℃で1時間加熱することによって得られた複合体の表面をトラバース型円筒研磨機を用いて研磨し、アルミニウム製ローラの外周に厚み1mmの弾性層を形成した。

そして、アルミニウム製ローラの外周に形成された弾性層をシランカップリング剤によって表面処理した後、この弾性層の表面上に下記中間層用塗液をスプレーで塗布することによって形成された塗布膜を乾燥させることにより、弾性層の表面上に厚み10 $\mu$ mの中間層を形成した。

更に、アルミニウム製ローラの外周において弾性層の表面に形成された中間層の表面上に下記表面層用塗液をスプレーで塗布することによって形成された塗布膜を乾燥させることにより、中間層の表面上に厚み18 $\mu$ mの表面層を形成し、これにより、導電性基体の表面に、厚さ1mmの弾性層と、厚さ10 $\mu$ mの中間層と、厚さ18 $\mu$ mの表面層とがこの順に積層されたトナー担持体（以下、「トナー担持体（1）」ともいう。）を作製した。

#### 【0195】

（弾性層用塗液の調製）

液状シリコーンゴム「KE-1935」（信越化学工業社製）のA液およびB液を各々50質量部と、導電性カーボンブラック「#3030」（三菱化学社製）8質量部とを、攪拌・脱泡装置「ハイブリットミキサーH」（キーエンス社製）により3分間混合して脱泡することにより弾性層用塗液を調製した。

#### 【0196】

（中間層用塗液の調製）

溶剤としてのトルエン100質量部に、スチレン-ブタジェンエラストマー「AR-S39948A」（アロン化成社製）5質量部を溶解させることによって得られた溶液に、導電性カーボンブラック「ケッチェンブラック」（ライオンアクゾ社製）0.2質量部と、導電性カーボンブラック「Printe XE2」（デグサ社製）0.3質量部とを加え、得られた混合液を攪拌・脱泡装置「ハイブリットミキサーH」（キーエンス社製）で均一に分散させることによって中間層用塗液を調製した。

#### 【0197】

(表面層用塗液の調製)

固形分が35重量%のポリウレタン樹脂エマルジョン「YODOSOLRX-7」(日本エヌ・エス・シー社製)100質量部と、導電性カーボンブラック「Valcan XC-7」(キャボット社製)0.35質量部と、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア470」(富士シリシア化学社製)3.5質量部と、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート粒子「エポスターMA-1010」(日本触媒社製)8質量%とを添加し、攪拌・脱泡装置「ハイブリットミキサーH」(キーエンス社製)により3分間混合して脱泡し、表面層用塗液を調製した。

#### 【0198】

得られたトナー担持体(1)を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さを下記の手法によって求め、併せて $R_z$ を測定した。結果を表9に示す。

#### 【0199】

(各層の体積抵抗値の測定)

弾性層および表面層の体積抵抗値については、各々、アルミニウム製のローラの表面にトナー担持体の作製例1における手法と同様の手法によって測定対象層(弾性層または表面層)を形成し、この測定対象層に対してローラ状の金属電極を押しつけて100Vの電圧を印加させることによって体積抵抗値を測定した。

また、中間層の体積抵抗値については、アルミニウム製のローラの表面にトナー担持体の作製例1における手法と同様の手法によって測定対象層(中間層)を形成し、この測定対象層に対してローラ状の金属電極を押しつけて10Vの電圧を印加させることによって体積抵抗値を測定した。

#### 【0200】

(算術平均粗さの測定)

表面粗さ測定計「サーフコム1400A」(東京精密社製)を用い、スキャン速度 $0.3\text{mm/s}$ 、カットオフ $0.8\text{mm}$ 、測定長 $4\text{mm}$ 、測定圧 $0.7\text{mm/N}$ の測定条件でトナー担持体(1)における算術平均粗さを測定した。

#### 【0201】

[トナー担持体の作製例2]

トナー担持体の作製例 1 において、表面層用塗液を調製する際に、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 470」（富士シリシア化学社製）3.5 質量部に代えて、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 380」（富士シリシア化学社製）3.5 質量部を用い、また、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のポリメチルメタクリレート粒子「エポスター MA-1010」（日本触媒社製）の添加量を 12 質量%としたこと以外はトナー担持体の作製例 1 と同様にしてトナー担持体（以下、「トナー担持体（2）」ともいう。）を作製した。

得られたトナー担持体（2）を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さをトナー担持体の作製例 1 と同様の手法によって求め、また  $R_z$  を測定した。結果を表 9 に示す。

#### 【0202】

##### 〔トナー担持体の作製例 3〕

トナー担持体の作製例 1 において、表面層用塗液を調製する際に、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 470」（富士シリシア化学社製）3.5 質量部に代えて、粗さ付与粒子「メチルシリコーン MSP-150」（日興ファインプロダクツ社製）5.0 質量部を用い、また、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のポリメチルメタクリレート粒子「エポスター MA-1010」（日本触媒社製）の添加量を 14 質量%としたこと以外はトナー担持体の作製例 1 と同様にしてトナー担持体（以下、「トナー担持体（3）」ともいう。）を作製した。

得られたトナー担持体（3）を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さをトナー担持体の作製例 1 と同様の手法によって求め、また  $R_z$  を測定した。結果を表 9 に示す。

#### 【0203】

##### 〔トナー担持体の作製例 4〕

トナー担持体の作製例 1 において、表面層用塗液を調製する際に、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 470」（富士シリシア化学社製）3.5 質量部に代えて、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア #440」（富士シリシア化学社製）4.0 質量部を用い、また、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のポリメチルメタクリレート粒子「エポスター MA-1010」（日本触媒社製）の添加量を 4 質量%としたこと以

外はトナー担持体の作製例 1 と同様にしてトナー担持体（以下、「トナー担持体（4）」ともいう。）を作製した。

得られたトナー担持体（4）を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さをトナー担持体の作製例 1 と同様の手法によって求め、また  $R_z$  を測定した。結果を表 9 に示す。

#### 【0204】

##### 〔トナー担持体の作製例 5〕

トナー担持体の作製例 1 において、表面層用塗液を調製する際に、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 470」（富士シリシア化学社製）3.5 質量部に代えて、粗さ付与粒子「アクリル微粒子 EAX-20」（積水化成品工業社製）6 質量部を用い、また、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のポリメチルメタクリレート粒子「エポスター MA-1010」（日本触媒社製）の添加量を 12 質量%としたこと以外はトナー担持体の作製例 1 と同様にしてトナー担持体（以下、「トナー担持体（5）」ともいう。）を作製した。

得られたトナー担持体（5）を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さをトナー担持体の作製例 1 と同様の手法によって求め、また  $R_z$  を測定した。結果を表 9 に示す。

#### 【0205】

【表 9】

|          | 体積抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{m}$ ) |                   |                   | 算術平均粗さ<br>$R_a\ (\mu\text{m})$ | $R_z$ |
|----------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|-------|
|          | $\sigma 1$                        | $\sigma 2$        | $\sigma 3$        |                                |       |
| トナー担持体 1 | $4.8 \times 10^4$                 | $1.2 \times 10^3$ | $2.7 \times 10^8$ | 1.7                            | 8.2   |
| トナー担持体 2 | $4.8 \times 10^4$                 | $1.2 \times 10^3$ | $2.7 \times 10^8$ | 1.0                            | 12.3  |
| トナー担持体 3 | $4.8 \times 10^4$                 | $1.2 \times 10^3$ | $2.7 \times 10^8$ | 2.1                            | 14.1  |
| トナー担持体 4 | $4.8 \times 10^4$                 | $1.2 \times 10^3$ | $2.7 \times 10^8$ | 0.7                            | 4.2   |
| トナー担持体 5 | $4.8 \times 10^4$                 | $1.2 \times 10^3$ | $2.7 \times 10^8$ | 2.6                            | 16.2  |

#### 【0206】

##### 〔実写テスト 1～13〕

各々、表 10 および表 11 に示すトナーを非磁性一成分現像剤として用い、図



2 の構成を有し、表 1 0 および表 1 1 に示すトナー担持体を備えてなる現像装置が設けられた画像形成装置を用いて温度 2 0 ℃、相対湿度 5 0 % R H の常温常湿度環境下において、画素率が 3 0 % のフルカラー画像を連続して 3 万枚形成し、形成された 3 万枚目の画像について、目視にて画像欠陥（文字の転写中抜け）の有無を確認すると共に、マクベス反射濃度計「R D - 9 1 8」により定着画像の印字のされてない白地部分の任意の 2 0 ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均値を算出し、この平均値と、画像形成処理に供する前の転写紙における任意の 2 0 ヶ所の絶対画像濃度を測定した平均値との差をカブリ濃度として求めた。結果を表 1 0 および表 1 1 に示す。

【 0 2 0 7 】

【表 10】

|         | 現像剤                                      | トナー担持体   | カブリ濃度 | 画像欠陥の有無 |
|---------|--|----------|-------|---------|
| 実写テスト 1 | トナー K 1<br>トナー Y 1<br>トナー M 1<br>トナー C 1 | トナー担持体 1 | 0.001 | なし      |
| 実写テスト 2 | トナー K 1<br>トナー Y 1<br>トナー M 1<br>トナー C 1 | トナー担持体 2 | 0.001 | なし      |
| 実写テスト 3 | トナー K 1<br>トナー Y 1<br>トナー M 1<br>トナー C 1 | トナー担持体 3 | 0.001 | なし      |
| 実写テスト 4 | トナー K 2<br>トナー Y 2<br>トナー M 2<br>トナー C 2 | トナー担持体 1 | 0.001 | なし      |
| 実写テスト 5 | トナー K 3<br>トナー Y 3<br>トナー M 3<br>トナー C 3 | トナー担持体 1 | 0.003 | なし      |
| 実写テスト 6 | トナー K 6<br>トナー Y 6<br>トナー M 6<br>トナー C 6 | トナー担持体 1 | 0.001 | なし      |
| 実写テスト 7 | トナー K 7<br>トナー Y 7<br>トナー M 7<br>トナー C 7 | トナー担持体 1 | 0.001 | なし      |
| 実写テスト 8 | トナー K 8<br>トナー Y 8<br>トナー M 8<br>トナー C 8 | トナー担持体 1 | 0.001 | なし      |
| 実写テスト 9 | トナー K 9<br>トナー Y 9<br>トナー M 9<br>トナー C 9 | トナー担持体 1 | 0.001 | なし      |

【0208】

【表 11】

|         | 現像剤  | トナー担持体  | カブリ濃度 | 画像欠陥の有無        |
|---------|--|---------|-------|----------------|
| 実写テスト10 | トナーK4(比較用)<br>トナーY4(比較用)<br>トナーM4(比較用)<br>トナーC4(比較用)     | トナー担持体4 | 0.007 | 文字部に軽微な転写中抜け発生 |
| 実写テスト11 | トナーK5(比較用)<br>トナーY5(比較用)<br>トナーM5(比較用)<br>トナーC5(比較用)     | トナー担持体5 | 0.013 | 帯状に転写ムラ発生      |
| 実写テスト12 | トナーK10(比較用)<br>トナーY10(比較用)<br>トナーM10(比較用)<br>トナーC10(比較用) | トナー担持体1 | 0.006 | 文字部に軽微な転写中抜け発生 |
| 実写テスト13 | トナーK11(比較用)<br>トナーY11(比較用)<br>トナーM11(比較用)<br>トナーC11(比較用) | トナー担持体1 | 0.011 | 帯状に転写ムラ発生      |

## 【0209】

以上の結果から、実写テスト(1)～(9)においては、用いた現像剤が会合法トナーであって特定の大きさの付着応力に係る比を有するものであると共に、用いたトナー担持体が特定の構成および特定の条件を満たすものであることから、非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることができることが確認された。

## 【0210】

## 【発明の効果】

本発明のトナーは、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られる、いわゆる会合法トナーであって、特定の大きさの付着応力に係る比を有するものであることから、トナー粒子間における付着性の温度依存性が小さく、優れた画像形成性が得られ、トナー担持体およびトナー層規制部材による摩擦帯電作用によって弊害を伴うことなくトナーに対して必要とされる帯電量を付与することができるため、高い品質の画像を長期間にわたって得ることができる。

従って、本発明のトナーによれば、非磁性一成分現像方式により、安定して高

い品質を有する画像を得ることができる。

### 【0211】

本発明の画像形成方法は、上記のトナーを非磁性一成分現像剤として用いるため、安定して高い画質の画像を得ることができる。

また、本発明の画像形成方法においては、トナー担持体として特定の構成を有すると共に、特定の条件を満たすものである場合には、非磁性一成分現像方式により、一層安定して高い画質の画像を得ることができる。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

(a) は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

#### 【図2】

本発明において使用する画像形成装置の構成の一例を示す説明用概略図である。

#### 【図3】

図1の画像形成装置における現像装置における現像器の構成を示す説明用断面図である。

#### 【図4】

トナー担持体の部分的な断面曲線を表した説明図である。

#### 【図5】

R<sub>z</sub>を説明するための説明図である。

### 【符号の説明】

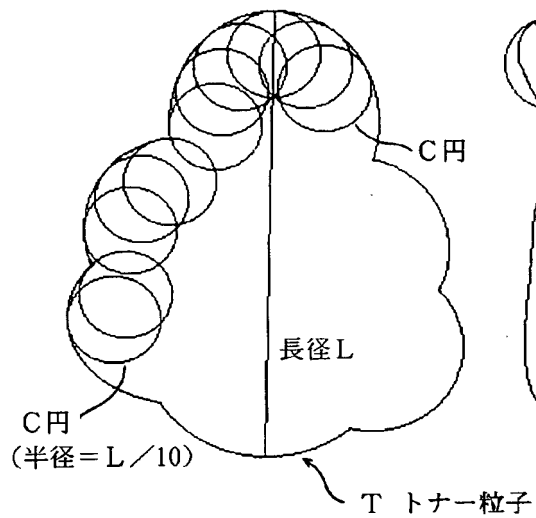
- 10 静電荷潜像担持体
- 11 帯電ブラシ
- 12 クリーニング手段
- 20 レーザー走査光学系
- 30 現像装置
- 31C、31M、31Y、31K 現像器
- 33 支軸

- 3 4 現像器本体
- 3 5 トナー担持体
  - 3 5 a 導電性基体
  - 3 5 b 弾性層
  - 3 5 c 中間層
  - 3 5 d 表面層
- 3 6 送り部材
- 3 7 トナー層規制部材
- 3 8 除電部材
- 3 9 現像バイアス電源
- 4 0 中間転写ベルト
- 4 1 一次転写ローラ
- 4 2 支持ローラ
- 4 3 二次転写ローラ
- 5 0 クリーニング手段
- 6 0 給紙手段
  - 6 1 給紙トレイ
  - 6 2 給紙ローラ
  - 6 3 タイミングローラ
- 6 6 搬送手段
- 7 0 定着装置
  - 7 1 加熱ローラ
  - 7 3 定着ベルト
  - 7 4 定着ローラ
  - 7 5 加圧ローラ
- 8 0 垂直搬送路

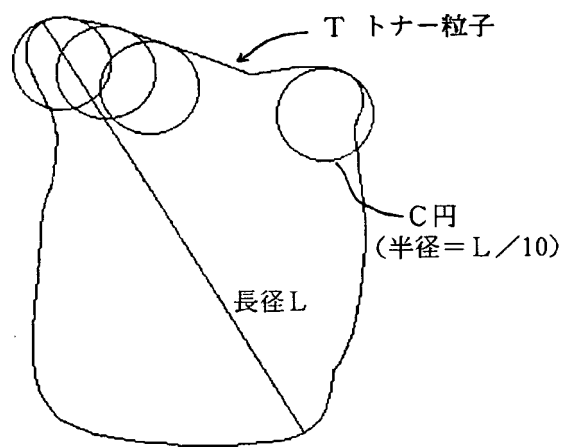
【書類名】 図面

【図 1】

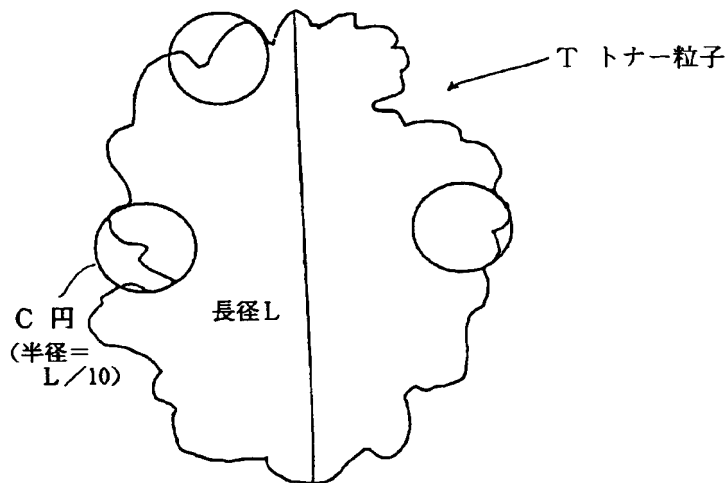
(a) 角がないトナー粒子



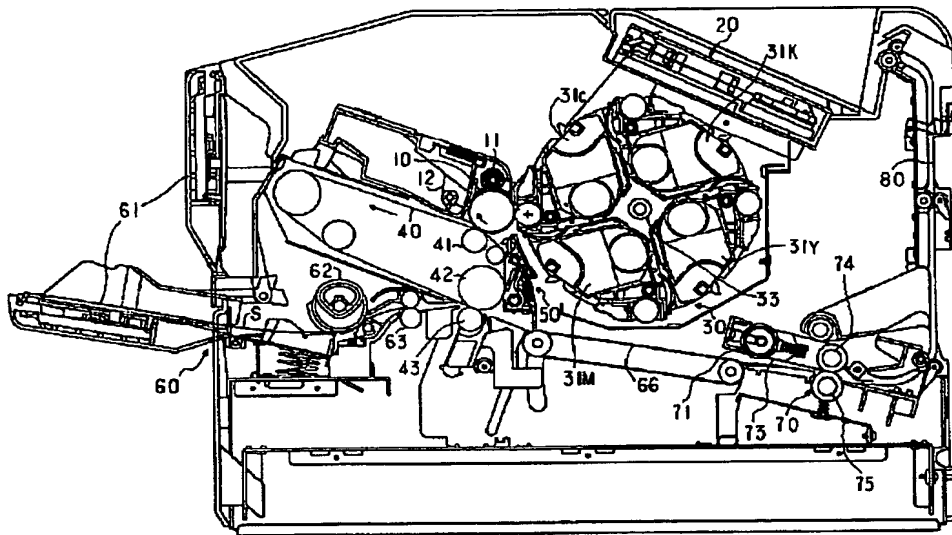
(b) 角があるトナー粒子



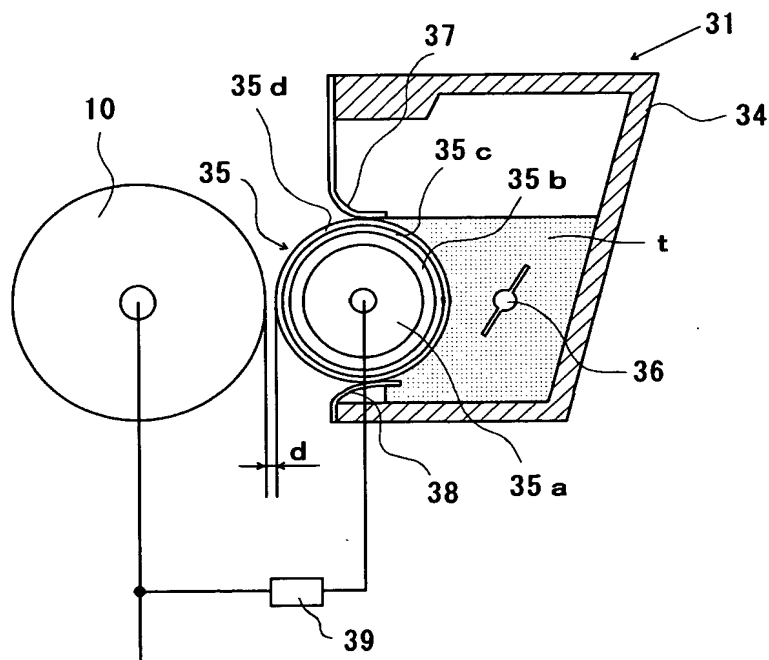
(c) 角があるトナー粒子



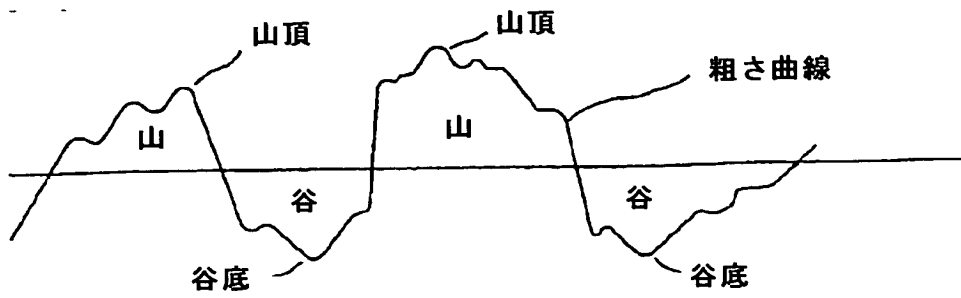
【図 2】



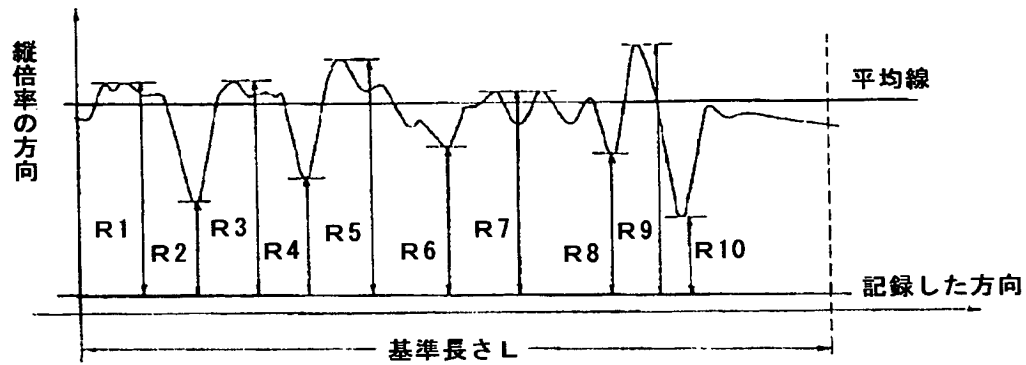
【図 3】



【図 4】



【図 5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることのできるトナーおよび画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 トナーは、樹脂と着色剤とを含有してなるトナーにおいて、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られ、トナー温度 2 5℃における付着応力  $F_{25}$  と、トナー温度 5 0℃における付着応力  $F_{50}$  とが  $0.88 \leq F_{25} / F_{50} \leq 1.0$  の関係を満たすことを特徴とし、画像形成方法は、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法において、トナーとして前記トナーを用いることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 3 2 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカ株式会社

特願 2002-273209

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006079]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル

氏 名

ミノルタカメラ株式会社

2. 変更年月日

1994年 7月20日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル

氏 名

ミノルタ株式会社